Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : Ressources Naturelles Environnement et Développement Durable

Discipline : Chimie

Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés

Laboratoire : Laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Abdessamad BATTAS

Etude d'adsorption des ions nitrates sur des argiles locales

Soutenue le 04/05/2019 devant le jury composé de :

Pr. MERZOUKI Mohamed	Faculté des Sciences Dhar Mahraz	Président
Pr. DRAOUI Khalid	Faculté des Sciences de Tétouan	Rapporteur
Pr. BOUKHLIFI Fatima	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
Pr. TACHIHANTE Mohamed	Faculté des Sciences Dhar Mahraz	Rapporteur
Pr. TALEB Abdeslam	Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia	Examinateur
Pr. BAHHOU Jamila	Faculté des Sciences Dhar Mahraz	Examinatrice
Pr. Abdelhak KHERBECHE	Ecole Supérieure de Technologie, Fes	Directeur de thèse

Année universitaire : 2018-2019

Dédicace

À mon père Que Dieu bénisse son âme

À ma mère que Dieu la protège et prolonge sa vie

À ma chère épouse Hind et ma petite princesse Maysam

À mes frères et mes soeurs

À ma belle famille

À tous ceux qui me sont chers

A vous je dédié ce travail

Remerciements

Les travaux de cette thèse, ont été réalisés au sein du laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement (LCME) à l'école supérieure de technologie, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, sous la direction de Monsieur le professeur **Abdelhak KHERBECHE.**

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble des personnes qui ont participé à ce travail et je commencerais par remercier le professeur Monsieur **Abdelhak KHERBECHE**, pour m'avoir accueilli au sein de laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement (LCME), et pour avoir assuré la direction et le déroulement de ma thèse avec beaucoup d'intérêt et une grande compétence scientifique. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Mes remerciements vont à Monsieur **Mohamed MERZOUKI**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je remercie Madame **Fatima BOUKHLIFI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, Monsieur **Khalid DRAOUI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tétouan, et Monsieur **Mohamed TACHIHANTE**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que rapporteurs de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Abdeslam TALEB**, Professeur à Faculté des Sciences et Techniques de Mohammadia et Madame **Jamila BAHHOU**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.

Mes remerciements à mon très cher ami, Monsieur **Hicham BELKAYED** Chef de Laboratoire au sein de la cimenterie Lafarge-Holcim de Tétouan, pour ces aides et participations à ce travail.

Je souhaiterais remercier tous les professeurs, les doctorants et les techniciens de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès qui m'ont apporté une aide morale ou matérielle tout au long de ce travail.

Enfin, je voudrais remercier très chaleureusement ma famille et mes amis pour leurs soutiens durant la préparation de ma thèse et pour leur assistance le jour de ma soutenance.

Résumé

Le présent travail montre les résultats d'une étude expérimentale d'adsorption des ions nitrates sur des argiles locales. Cette étude a été effectuée en mode batch dans des béchers contenant 20ml de solution à traiter, montés sur une plateforme agitatrice. Une solution de KNO_3 est utilisée comme source des ions nitrates. Les tests d'adsorption ont été réalisés pour des concentrations en NO_3^- allant de 50 à 200 mg/L à pH de 2 à 9 et des charges en adsorbant de 5 à 40 g/L. le mélange est porté en agitation à température ambiante 25°C pendant un temps de contact de 120 minutes.

Les résultats de l'étude d'équilibre d'adsorption ont montrés que la cinétique l'adsorption des ions nitrates sur le matériau « A_1» est mieux décrite par le modèle de pseudo second ordre. Ainsi que, l'isotherme d'adsorption est mieux représenté par le modèle de Freundlich. L'évaluation de l'effet des paramètres opératoires montre que le rendement d'adsorption augmente avec la charge en adsorbant et diminue avec la concentration initiale en nitrate. Le pH optimal pour l'adsorption des ions nitrates sur l'adsorbant « A_1 » est un pH acide situé dans un intervalle compris entre 2 et 4. La capacité d'adsorption atteint une valeur maximale qe= 5,10 mg/g pour une granulométrie de l'adsorbant de d<110 µm. Ainsi que, l'adsorption des ions nitrate est influencée par les caractéristiques physico- chimiques et minéralogiques des matériaux, déterminés par les méthodes d'analyse : spectrométrie de fluorescence X, Diffraction des rayons X, Infra-rouge transformé de Fourier, Microscopie à balayage électronique et l'analyse de la surface spécifique BET.

L'étude d'adsorption des ions nitrate a été appuie par la modélisation des résultats obtenus par la méthode du plans d'expérience et la détermination des facteurs les plus influençant sur le phénomène d'adsorption.

Mots clés : Nitrates, Adsorption, Argile, Modélisation, Plan d'expérience.

Abstract

Our research aimed the removal of nitrate ions through adsorption by local clay. A series of batch experiments were conducted to examine the effects of contact time, adsorbent characteristics, initial concentration of nitrate, pH of the solution, concentration and granulometry of adsorbent. Adsorption isotherms studies indicated that local clay satisfies the Freundlich's model. The rate of reaction follows pseudo-second order kinetics. Local clays successfully adsorb nitrates at pH acid. The adsorption capacity under optimal conditions was found to be 5.1 mg/g. The adsorption yield increases with adsorbent dose and decrease with initial concentration of nitrate. The local clay was characterized by the X-ray fluorescence method (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electronics microscopy (SEM) and measurement of specific surface area (BET). The results of the study indicated that local clay is useful materials for the removal of nitrates from aqueous solutions which can be used in water treatment without any chemical modification.

The nitrate adsorption study was supported by the modelization of the results obtained by the experimental design method and the determination of the most influencing factors on the adsorption phenomenon.

Keywords: Nitrates, Adsorption, Clay, Modelization, Experimental design method.

Liste d'abréviation

A_1	Argile verte de la région Nord-Est du Maroc
A_2	Argile blanche de la région Chaouia-Ourdigha
A_3	Argile verte de la région Nord-Est du Maroc
Ka	Constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3
OMS	Organisation mondiale de la santé
qe	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
qt	Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
K_F	Constante de Freundlich (dm^3/g)
n_F	Exposant de Freundlich
Ce	Concentration de la solution à l'équilibre (mol/L)
Ct	Concentration de la solution à l'instant t (mol/L)
qm	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
b	Constante de Langmuir (dm^3/g)
$K_L.F$	Constante de Langmuir-Freundlich ($mmol/dm^3$)
n	Exposant de Langmuir-Freundlich
A	Constante d'équlibre de liaison de modèle de Temkin
B	Liée à l'enthalpie de liaison (modèle de Temkin)
n_T et k_T	Constantes de Funkin
R	Constantes des gaz parfaits
T	Température absolue en (K)
k1	Constante de vitesse en min^{-1} (modèle cinétique de premier ordre)
k2	Constante de vitesse en (g/mg.min) (modèle cinétique de second ordre)
ABHL	Agence de Bassin Hydraulique de Loukkos
ORMVAL	Office Régionale de Mise en Valeur Agricole de Loukkos
RADEEL	Régie Autonome de Distribution d'Eau et d'Electricité de Larache
DRX	Diffraction des rayons X
IRTF	Infra-rouge à transformer de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
λ	Longueur d'onde
Θ	Angle de diffraction
P	Pression d'équilibre (KPa)
P_0	Pression de vapeur saturante d'adsorbat à une température T (KPa)
BET	Méthode de mesure de la surface spécifique développée par Brunauer, Emmet et Teller
SBET	Surface totale de l'échantillon (m^2/g) par la méthode BET
Na	Nombre d'Avogadro ($6{,}023.10^{23}$ mol^{-1})
$\mathcal{N}a$	Surface occupé par une molécule d'adsorbat à 77 K
I_0	Intensité de faisceau incident
I	Intensité de faisceau émergeant de la solution
σ	Le coefficient d'absorbance ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
m	Masse d'adsorbant (g)
R	Rendement d'adsorption
PF	Pertes feu

Liste des Figures

Figure 1 : Cycle de l'azote 6
Figure 2 : Mécanisme de la pollution de l'eau par les nitrates 9
Figure 3 : Schémas représentatifs de l'osmose inverse pour l'élimination des sels dissous 14
Figure 4: Représentation de tétraèdre et d'octaèdre, ainsi que leur agencement en couches 16
Figure 5 : Représentation schématique d'un feuillet d'argile 2:1 16
Figure 6 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux 22
Figure 7 : Les différents types d'adsorbants utilisés en adsorption des ions nitrate 23
Figure 8 : Différentes formes d'isothermes rencontrées en adsorption liquide-solide 25
Figure 9 : Délimitation de la nappe Rmel 35
Figure 10 : Répartition spatiale des points de Jaugeage de la nappe Rmel 37
Figure 11 : Carte géologique de la zone de Rmel..... 38
Figure 12 : Spectre DRX du matériau « A1 » 62
Figure 13 : Spectre DRX du matériau « A2 » 63
Figure 14 : Spectre DRX du matériau « A3 » 64
Figure 15 : Spectre IR à transformer de Fourier du matériau « A1 »..... 65
Figure 16 : Spectre IR à transformer de Fourier du matériau « A2 »..... 66
Figure 17 : Spectre IR à transformer de Fourier du matériau « A3 »..... 66
Figure 18 : Distribution granulométrique du matériau A1 69
Figure 19 : Distribution granulométrique du matériau A2 69
Figure 20 : Distribution granulométrique du matériau A3 69
Figure 21 : Images MEB du matériau « A1 » en deux résolutions 100, 50 µm 71
Figure 22 : Images MEB du matériau « A2 » en deux résolutions 100, 50 µm 71
Figure 23 : Images MEB du matériau « A3 » en deux résolutions 100, 50 µm 71
Figure 24 : La capacité d'adsorption des nitrates sur l'adsorbant « A1 » en fonction du temps..... 74
Figure 25 : Cinétique d'adsorption des ions nitrate sur l'argile « A1 » pseudo-premier ordre..... 75
Figure 26 : Cinétique d'adsorption de nitrate sur l'argile « A1 » pseudo-second ordre..... 76
Figure 27 : Isotherme d'adsorption des ions Nitrate sur l'argile « A1 » modèle de Freundlich 78
Figure 28 : Isotherme d'adsorption des ions nitrate sur l'argile « A1 » modèle de Langmuir 78
Figure 29 : Capacité d'adsorption des ions nitrate en fonction de type d'argile 80
Figure 30 : Effet de la charge en adsorbant « A1 » sur l'adsorption des ions nitrate..... 81
Figure 31 : Effet de la concentration de NO_3^- 82
Figure 32 : Effet de pH sur l'adsorption des ions NO3-..... 83
Figure 33 : Effet de la granulométrie de l'adsorbant « A1 » sur l'adsorption des ions NO_3^- 84

Figure 34 : Formes des résultats du logiciel de simulation Minitab 17 94
Figure 35: Effet des paramètres principales 95
Figure 36 : Effet des interactions entre les paramètres 96
Figure 37 : Graphe d'isoréponses pour le rendement d'adsorption des nitrates 97

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Résumé des normes et recommandations relatives aux nitrates 11
Tableau 2 : Surfaces spécifiques et C.E.C des minéraux argileux les plus courants 20
Tableau 3 : Caractéristiques de l'adsorption physique et adsorption chimique 21
Tableau 4 : Foyers de pollution dans l'aquifère de Rmel 39
Tableau 5 : Situation de l'AEP et de l'assainissement liquide dans la zone Rmel 40
Tableau 6 : Déchets solides au niveau de la zone Rmel 42
Tableau 7 : listes des points d'eau de contrôle 45
Tableau 8 : Résultats des analyses des différents points de la nappe Rmel 46
Tableau 9 : Compositions des solutions pour l'établissement de la courbe d'étalonnage 55
Tableau 10: Compositions chimiques des matériaux « A1 », « A2 » et « A3 » par la spectrophotométrie de fluorescence X 61
Tableau 11 : les bandes de vibration par IRTF des matériaux « A1 », « A2 » et « A3 » 67
Tableau 12 : Surface spécifique et de volume de pores total des argiles étudiées 68
Tableau 13: Distributions granulométriques en volume cumulé des trois matériaux 68
Tableau 14: Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre 76
Tableau 15: Représente les valeurs des constantes Kf et 1/nf de Freundlich, b et qm de Langmuir. 79
Tableau 16: Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle 86
Tableau 17 : les rendements mesurés pour chaque essai 86
Tableau 18: Analyse de signification des effets 93

Table des matières

Remerciement....II
Résumé III
Abstract IV
Liste des figures.... V
Liste des tableaux VII
Introduction générale.... 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction 5
I.Généralités sur les nitrates 5
I.1 Définition 5
I.3 Cycle de l'Azote.... 5
I.4 Origine de la pollution par les nitrates 8
I.4 Conséquences de la pollution par les nitrates.... 9
I.4.1 Nitrates et environnement 9
I.4.2 Nitrates et santé humaine 10
I.4.3 Normes et recommandations.... 11
II. Procédés d'élimination des nitrates 12
II.1 Procédés biologiques de dénitrification.... 12
II.1.1 Dénitrification hétérotrophe 12
II.1.2 Dénitrification autotrophe.... 13
II.2 Procédés physicochimiques de dénitrification.... 13
II.2.1 Dénitratation par échange d'ions 13
II.2.2 Osmose inverse.... 13
II.3 Procédé d'adsorption 14
III. Généralités sur les argiles.... 15
III.1 Définition de l'argile 15
III.2 Minéralogie des agriles.... ...15
III.2.1 Minéraux argileux 15
III.2.2 Structure cristalline des argiles.... 16
III.3 Classification des minéraux argileux.... 17
III.3.1 Kaolinites.... 18
III.3.2 Illites.... 18

III.3.2 Smectites 18
III.4 Propriétés des minéraux argileux 19
III.4.1 L'hydratation et le gonflement 19
III.4.2 La capacité d'échange cationique 19
III.4.3 La surface spécifique 19
III.4.4 La densité de charge spécifique 20
IV. Généralités sur l'adsorption 21
IV.1. Généralités et définitions 21
IV.1.1 Description du mécanisme d'adsorption 22
IV.1.2 Classification et performances des adsorbants 22
IV.2 Approche thermodynamique de Gibbs 23
IV.3 Isothermes d'adsorption 24
IV.3.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide 24
IV.3.2 Isothermes d'adsorption des corps purs 25
IV.4 Cinétiques d'adsorption pour système discontinu 28
V. Les différents types d'adsorbants testés pour l'enlèvement des ions nitrate 29
V.1 Les adsorbants à base de carbone utilisés pour l'adsorption des ions nitrate 29
V.2 Les minéraux naturels utilisés pour l'adsorption des ions nitrate 30
V.3 Les déchets agricoles utilisés pour l'adsorption des ions nitrate 31
V.4 Les déchets industriels utilisés pour l'adsorption des ions nitrate 32
Conclusion 32

CHAPITRE II : POLLUTION DES NAPPES PHREATIQUES PAR LES NITRATES
(Cas de la nappe phréatique Rmel)

Introduction 34
I. Présentation géographique et climatologique de la zone Rmel 34
I.1. Localisation géographique 34
I.2. Topographie 34
I.3 Couverture végétale 35
I.4. Climatologie 35
I.5. Hydrologie 36
I.5.1 Oued Sakh-Sokh 36
I.5.2 Les Oueds Smid El Ma et El Kihel 36
I.6. Géologie 37

II. Identification des foyers de pollution de la nappe Rmel 38
II.1 Pollution domestique 39
II.2 Déchets Solides 42
II.3 Pollution industrielle 43
II.4 Pollution agricole 43
III. Qualité de la nappe Rmel 44
III.1 Propriétés physico-chimique des eaux de la nappe Rmel 44
III.2 Interprétations et conclusions 47

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Introduction 49
I. Caractérisation de l'adsorbant 49
I.1 Analyse par spectrométrie fluorescence X 49
I.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 49
I.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF) 50
I.4 Mesure de la surface spécifique (BET) 51
I.5 Analyse granulométrique par laser 52
I.6 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) 53
II. Adsorption des ions nitrates 53
II.1 Dosage des ion nitrate par Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible 53
II.1.1 Principe de la loi de Beer Lamber 53
II.1.2 Protocole de dosage des ions nitrate 54
II.2 Capacité d'adsorption des ions nitrate 56
III. Etude de l'équilibre et la cinétique d'adsorption des ions nitrate 57
III.1 Cinétique d'adsorption des ions nitrate 57
III.1.1 Modèle de pseudo-premier ordre 57
III.1.2 Modèle de pseudo-second ordre 57
III.2 Isothermes d'adsorption des ions nitrate 57
III.2.1 Modèle de FREUNDLICH 57
III.2.2 Modèle de LANGMUIR 57
IV. Etude de l'effet des paramètres opératoires sur l'adsorption des ions nitrate 58
IV.1 Tests d'adsorption 58
IV.2 Détermination de temps de contact optimal 58
IV.3 Effet des caractéristiques de l'adsorbant 58
IV.4 Effet de la charge en adsorbant 58

IV.5 Effet de la concentration initiale des ions nitrate 59
IV.6 Effet du pH 59
IV.7 Effet de la granulométrie de l'argile 59
Conclusion 59

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES DE L'ADSORBANT

Introduction 61
I. Caractérisation des matériaux argileux 61
I.1 Analyse chimique par la spectrométrie fluorescence X 61
I.2 Analyse par diffraction des rayons X 62
I.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF) 64
I.4 Mesure de la surface spécifique 67
I.5 Analyse granulométrique par laser 68
I.6 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) 70
Conclusion 72

CHAPITRE V : ETUDE D'ADSORPTION DES IONS NITRATES SUR L'ADSORBANT « A1 »

Introduction 74
I. Etude de la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur le matériau « A1 » 74
I.1 Temps de contact 74
I.2 Cinétique d'adsorption 75
I.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) 75
I.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre 76
II. Etude des Isothermes d'adsorption des ions nitrate 77
II.1 Modèle de Freundlich 77
II.2 Modèle de Langmuir 78
III. Etude de l'effet des paramètres opératoires 79
III.1 Effet des caractéristiques d'argile sur l'adsorption des ions nitrate 79
III.2 Effet de la charge en adsorbant 80
III.3 Effet de la concentration initiale d'ion nitrate 82
III.4 Effet du pH 83
III.5 Effet de la granulométrie de l'argile 84
IV. Modélisation de l'adsorption des ions nitrate par la méthode du plan d'expérience 85

IV.1 Introduction 85
IV.2 Domaine expérimental 85
IV.3 Modélisation et évaluation des effets des paramètres 87
IV.4 Vérification du modèle 90
IV.5 Estimations sur la variance et réalisation du test de signification des effets 91
IV.6 Interprétation des résultats du plan d'expérience par un logiciel 93
IV.6.1 Simulation des calculs sur Le logiciel Minitab17 94
IV.6.2 Le diagramme des effets 94
IV.6.3 Le diagramme des interactions 95
IV.6.4 Le graphique des isoréponses 96
Conclusion 97
Conclusion générale 98
Référence bibliographiques 99
Annexe 1 111
Annexe 2 112

INTRODUCTION GENERALE

La modernisation de l'agriculture a permis d'augmenter la production agricole et d'améliorer la sûreté alimentaire. Mais, l'agriculture intensive est devenue parfois la cause majeure de la dégradation de l'environnement. L'utilisation massive d'engrais chimiques ou organiques et les produits phytosanitaires en agriculture avec des quantités qui dépassent dans la plus part des cas les besoins des plantes, génèrent un climat de pollution incontrôlé. Les effluents agricoles jumelés avec d'autres sources des ions nitrates telles que les fosses septiques, les fumiers d'animaux et les effluents domestiques et industriels provoquent la contamination des eaux souterrains et superficielles [1].

En effet, une concentration élevée de l'azote et de phosphore dans les milieux aquatiques peuvent mener à des problèmes d'eutrophisation, conduisant à des croissances indésirables d'algues [2]. En plus de diminuer la concentration en oxygène dissous dans les cours d'eau, la présence accrue d'algues rend l'eau de couleur verte, nauséabonde et peu attrayante et cause la prolifération des cyanobactéries représentant une nuisance sur le plan de la santé publique, notamment par leurs toxines causant des malaises gastriques ou dermiques [3]. Certaines cyanotoxines peuvent être tératogènes et peuvent même causer la mort [4].

Les concentrations élevées des ions nitrates causes des problèmes de santé humaine. Les ions nitrates peuvent être transformés en nitrite par les microflores digestives de la bouche. La présence des ions nitrite dans l'organisme interfère avec le transport d'oxygène dans le sang. Ils ont la capacité d'oxyder l'hémoglobine sanguine en méthémoglobine, qui sous cette forme, est incapable de transporter l'oxygène; ce qui est à l'origine d'une insuffisance respiratoire surtout visible chez les nourrissons. De plus, une concentration élevée en nitrate peut mener à la formation de nitrosamines et de nitrosamides potentiellement cancérigènes [5].

Plusieurs procédés ont été développés pour le traitement des effluents riches en azote, parmi eux les traitements physicochimiques et les traitements biologiques sont les plus connus et les plus utilisés. La voie physicochimique consiste en des opérations de précipitation et de coagulation-floculation, nécessitant plusieurs étapes et un contrôle rigoureux du pH. De plus, cette voie emploie des réactifs qui sont souvent coûteux [6]. La voie biologique faisant intervenir des étapes de nitrification et de dénitrification lors du traitement d'enlèvement de l'azote émet des produits secondaires indésirables, principalement N_2O connu pour son effet de serre [7].

D'où la nécessité de développer des méthodes alternatives rapides, peu coûteuses et dépourvues des produits secondaires, permettant d'éliminer les composés azotés et possiblement de les

récupérer et les valoriser. Le procédé d'adsorption des ions nitrates sur des adsorbants naturels, pourrait être une des alternatives.

L'objectif de ce travail, est d'étudier le comportement des argiles naturelles vis-à-vis les ions nitrates, par la détermination de l'effet des paramètres : temps de contact, pH, concentrations initiales des ions nitrates, charge en adsorbant, granulométries et caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des argiles sur le phénomène d'adsorption. Ainsi que, l'évaluation de l'équilibre d'adsorption par la détermination des isothermes et la cinétique d'adsorption des ions nitrates sur l'argile étudiée.

Les tests d'adsorption ont été effectués en mode batch. Trois matériaux argileux sont utilisés à l'état brut sans aucun traitement préalable. Deux proviennent de la région Nord-Est du Maroc : Un de couleur verdâtre appelé par la suite « Matériau A_1 » et l'autre de couleur blanchâtre « Matériau A_3 », le troisième est d'origine, région Chaouia Ourdigha, de couleur blanchâtre nommé « Matériau A_2 ». Ces trois matériaux ont subi plusieurs caractérisations physico-chimiques : analyse par spectrométrie fluorescence X, analyse par diffraction des rayons X, analyse par spectrométrie infra-rouge à transformer de fourrier, analyse par microscopie à balayage, analyse granulométrique et mesure de la surface spécifique, afin de connaitre les compositions chimique et la structure minéralogique de l'adsorbant étudié.

Le rapport de cette thèse est composé de cinq chapitres :

- le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, présente des généralités sur les nitrates, leurs effets sur l'environnement et la santé et les techniques de traitement. Ensuite, les propriétés physico-chimiques et minéralogiques des argiles. La fin du chapitre est consacrée à la définition du phénomène d'adsorption, les mécanismes et les modèles mathématiques employés pour l'analyse des résultats.
- Le deuxième chapitre présente une étude de cas de pollution des nappes phréatiques par les nitrates (Nappe phréatique Rmel), les causes et les conséquences de cette pollution. Ainsi que, des données techniques (géologiques, climatiques et hydrauliques) relatif à zone d'étude.
- Le troisième chapitre montre les techniques expérimentales utilisées dans ce travail, pour la caractérisation des matériaux, la spectrométrie fluorescence X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier, la granulométrique, la surface spécifique et la microscopie électronique à balayage. Ainsi la présentation des protocoles

expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption des ions nitrate sur les matériaux étudiés.

- Le quatrième chapitre est réservé aux interprétations des résultats obtenus par la caractérisation des matériaux argileux étudiés.
- Le cinquième et dernier chapitre montre les résultats de l'étude d'équilibre et la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur les matériaux argileux. Ainsi les effets des paramètres opératoires (temps de contact, concentration des ions nitrate, pH, charge et granulométrie d'adsorbant) sur le phénomène d'adsorption. Ainsi, à la fin du rapport nous avons procédé à la modélisation des résultats par la méthode du plan d'expérience et la détermination de l'effet et les interactions entre les paramètres mises en jeu sur le phénomène d'adsorption.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Ce chapitre présente des généralités sur les ions nitrates, leurs effets sur l'environnement et la santé et les différentes techniques de traitement. Ensuite, nous avons donné un aperçu sur les propriétés physico-chimiques et minéralogiques des argiles utilisées dans ce travail comme adsorbant. Ainsi, des définitions du phénomène d'adsorption, les mécanismes et les modèles mathématiques employés pour l'analyse des résultats. La fin du chapitre est consacrée aux résultats trouvés par les chercheurs qui s'intéressent à l'enlèvement des ions nitrates par adsorption sur différents types d'adsorbant dans le but de faire une comparaison avec les résultats trouvés dans ce travail.

I. Généralités sur les nitrates

I.1. Définition

Le nitrate est un élément chimique inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O), sa formule chimique NO_3^- et de masse moléculaire 62 g.mol^{-1}. Le nitrate est un élément minéral indispensable dans la nutrition des végétaux et des microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate sont fortement utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés, comme par exemple le nitrate de potassium (KNO_3), le nitrate de sodium ($NaNO_3$), le nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3).Il existe d'autres utilisations des nitrates tels que la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, la production des additifs et colorants alimentaire et dans les systèmes hydrauliques pour le contrôle des odeurs et de la corrosion.

I.2. Cycle de l'Azote

L'azote est un composé chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78 % de l'atmosphère [8]. C'est un élément indispensable à la vie des êtres vivants qui se retrouve en équilibre dans trois environnements (Figure 1) : Azote atmosphérique, azote dans l'eau et le sol, azote dans la biomasse végétale et animale.

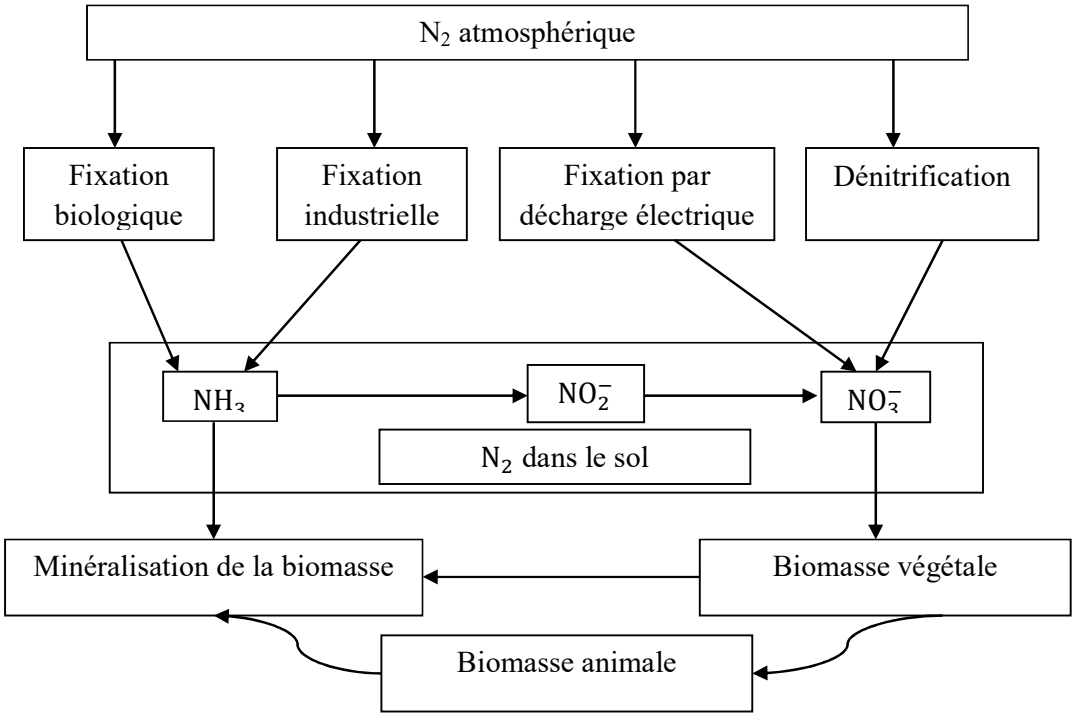


Figure 1 : Cycle de l'azote [8]

Le cycle de l'azote passe par quatre étapes principales : la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification :

- **La fixation** correspond au passage de l'azote gazeux atmosphérique (N_2) en azote combiné moyennant des microorganismes à titre d'exemples (Rhizobium, cyanobactéries ou Azotobacter) selon l'équation (1) ci-après [9] :

$$N_2 + 8e^- + 8H^+ \, 16\,ATP \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16\,ADP + 16P \qquad (1)$$

- **l'assimilation** est la transformation de la matière azotée organique inerte ou minérale en matière vivante. Les sources d'azote minéral, pour les plantes, sont le nitrate (NO_3^-), l'ammonium (NH_4^+) et l'azote atmosphérique utilisé seulement par les végétaux qui vivent en symbiose avec des bactéries fixatrices de N_2. Les nitrates sont réduits en nitrites, puis en ammonium sous l'action de deux enzymes : la nitrate réductase et la nitrite réductase ; selon les plantes et selon leur stade de développement, la réduction des nitrates se fait dans les racines ou (et) dans les feuilles. L'azote atmosphérique est réduit en ammonium sous l'action de la nitrogénase, enzyme des bactéroïdes contenus dans les nodosités des Légumineuses. Ensuite l'ammonium est intégré dans le métabolisme des acides aminés principalement par le jeu de deux enzymes agissant successivement : la glutamine synthétase (GS) et la glutamate synthase (GOGAT : glutamine -2- oxoglutarate aminotransféras). Le rôle du glutamate déshydrogénase semble mineur ou réservé aux cas

d'excès d'ammonium. Puis la glutamine et le glutamate peuvent céder le groupement NH_2 à d'autres acides aminés et amides et aussi à des uréides. Finalement l'assimilation de l'azote aboutit à la biosynthèse des protéines enzymatiques, de structure et de réserves [10].

- **L'ammonification** correspond à la libération d'ammoniac à partir de composés azotés organiques. L'ammoniaque existe en solution aqueuse simultanément sous deux formes, NH_4^+ (ammoniaque ionisé ou ammonium) et NH_3 (ammoniaque non ionisé). L'ammoniaque totale est la somme de NH_3 et NH_4^+. L'équilibre entre les deux formes est régi en grande partie par la température et le pH. La solubilité de NH_3 dans l'eau pure est élevée, elle est de l'ordre de 900 $g.L^{-1}$à 0°C [11]. L'ammoniaque NH_3 est une base faible dont la réaction d'ionisation dans l'eau est la suivante :

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$

Avec pKa = 9,26 où Ka désigne la constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3.

Dans la gamme des pH de la plupart des eaux naturelles, l'azote ammoniacal existe majoritairement sous la forme NH_4^+.

- **La nitrification** est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrates (NO_3^-) par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes (des microorganismes strictement aérobies). Elle se déroule en deux étapes selon les réactions suivantes :

$$2.NH_4^+ + 3.O_2 \xrightarrow{\text{NITROSOMONAS}} 2.NO_2^- + 2.H_2O + 4.H^+ \quad (3)$$

$$2.NO_2^- + O_2 \xrightarrow{\text{NITROBACTER}} 2.NO_3^- \quad (4)$$

L'azote du sol pénètre dans les biomasses en grande partie sous forme de NO_3^- qui seront par la suite absorbés par les microorganismes et les plantes (Figure 1). L'azote des nitrates est converti ensuite en azote organique sous forme d'acides aminés et sous forme d'autres composants constitués par les protéines et autres macromolécules [9-11].

Selon la figure (1), l'azote passe chez l'animal par les plantes, pour retourner ensuite au sol sous forme de matière organique décomposée ou de déchets. Lors de la décomposition de l'azote organique, ce dernier subit une ammonification, c'est-à-dire une transformation en ammoniaque par voie microbienne. Une partie de l'ammoniaque se volatilise dans l'atmosphère, l'autre partie est recyclée en NO_3^- par certaines bactéries du sol selon le schéma (1) :

$$NH_4^+ \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} NO_2^- \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} NO_3^-$$

Schéma 1 : Nitrification biologique [11]

Dans un premier temps, les ions ammonium sont oxydés en nitrite (NO_2^-) par des bactéries aérobies du genre (Nitrosomonas et Nitrococcus), et dans un second temps les nitrites sont oxydés en nitrates par des bactéries du genre Nitrobacter [11].

- **La dénitrification** est la réduction des nitrates en azote gazeux sous l'action de bactéries dénitrifiantes (en absence stricte d'oxygène et en présence d'un substrat carboné). Elle se fait selon la réaction ci-après :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \qquad (5)$$

Au stade nitrates, des bactéries dénitrifiantes chimiotrophes entrent en compétition avec les plantes, en réduisant en conditions anoxies les nitrates en diazote gazeux qui retournent ensuite dans l'atmosphère. Le chemin réactionnel est décrit par le schéma 2. L'état d'oxydation des atomes d'azote de chaque substance est présenté entre parenthèses [12–13] :

$$\overset{(+5)}{\widetilde{NO_3^-}} \xrightarrow[\text{Nitrate réductase}]{} \overset{(+3)}{\widetilde{NO_2^-}} \xrightarrow[\text{Nitrite}]{} \overset{(+2)}{\widetilde{(NO)}} \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

Schéma 2 : Dénitrification biologique [13]

La réduction du diazote atmosphérique en ammoniaque (fixation de l'azote) s'effectue par une voie biologique via des organismes vivants. En effet, l'ammoniac est un composé dont ont besoin tous les organismes pour synthétiser des protéines.

I.3 Origine de la pollution par les nitrates

Présents naturellement dans l'environnement, les ions nitrates et nitrites sont des produits de l'oxydation de l'azote. Mais, l'ion nitrate étant relativement stable, la majorité des substances azotées de l'environnement a tendance à se transformer en NO_3^- [14], et leur concentration dans les eaux souterraines et dans les eaux de surfaces (rivières, lacs, retenues d'eau) a brusquement augmentée depuis une trentaine d'années [15].Cette pollution provient principalement de l'agriculture (55%), suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et des déjections animales qui sont très riches en nitrate, et des eaux résiduaires des collectivités territoriales (35%). Les 10% restants sont attribués aux activités industrielles avec notamment l'industrie alimentaire qui utilise les nitrites comme agents antimicrobiens dans les produits de salaison (poisson, viandes et saucisses) pour prévenir du botulisme et des rejets des usines d'acide nitrique ou de fertilisants sous formes des aérosols d'acide nitrique ou de nitrates d'ammonium [16].

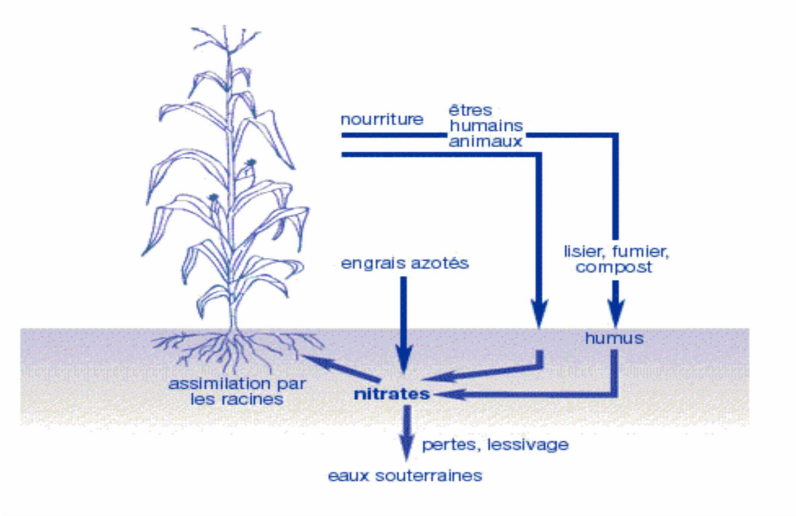


Figure 2 : Mécanisme de la pollution de l'eau souterraine par les nitrates [17]

I.4 Conséquences de la pollution par les nitrates

La présence des nitrates dans les effluents aqueux déversés dans l'environnement peut conduire à des problèmes de contamination des eaux superficielles et souterraines [18]. Une augmentation significative de la concentration des nitrates (NO_3^-) dans les eaux souterraines a été observée dans beaucoup de pays du monde, avec des niveaux qui dépassent $100\ mg.L^{-1}$ [19], donc à des concentrations au-dessus de recommandation de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ($50\ mg.L^{-1}$) [20]. Pour la santé humaine et les écosystèmes, la gestion des nitrates est un enjeu important.

I .4.1. Nitrates et environnement

Après les phosphates, les ions nitrates représentent la deuxième cause d'eutrophisation des plans d'eau, qui peut mener à un développement incontrôlé des plantes et des microorganismes aquatiques et par suite, à l'étouffement de l'écosystème aquatique [21].

L'eutrophisation se manifeste par une prolifération massive d'algues vertes et des cyanobactéries potentiellement toxiques, ce qui engendre une augmentation de la charge de l'écosystème en matière organique à dégrader. La décomposition de ces algues par les bactéries consommatrices de dioxygène conduit à une diminution du taux de dioxygène dans l'eau. Parallèlement, les matières organiques non dégradées s'accumulent dans les sédiments. Un déséquilibre se produit entre les eaux profondes où le développement des organismes est limité et les eaux de surface oxygénées par photosynthèse et aération [22]. En résumé, l'eutrophisation résulte de l'enrichissement de l'eau en sels minéraux (nitrates et phosphates) entraînant des déséquilibres écologiques tels que l'appauvrissement du milieu en oxygène et la prolifération de la végétation aquatique [23].

Schématiquement l'eutrophisation commence par une prolifération anormale d'algues vertes et se termine par l'asphyxie et la destruction de l'ensemble de l'écosystème.

L'eutrophisation entraîne les nuisances suivantes [24] :

- Toxicité et risques chroniques ou intermittents pour la santé par la production des cyanotoxines ;
- Détérioration de la qualité de l'eau avec déstabilisation des chaînes trophiques ;
- Diminution de la valeur commerciale de l'aquaculture et de la pêche ;
- Diminution de la valeur esthétique et récréative des eaux affectées.

D'un point de vue plus général, contrairement aux phosphates, les nitrates sont très solubles dans l'eau. Ils diffusent facilement vers les nappes phréatiques quand leurs niveaux excèdent les besoins de la végétation [25], ce qui explique leurs concentrations généralement plus élevées par rapport à celles des phosphates. De plus, la pénétration des nitrates dans les sols est lente et a lieu à une vitesse de migration d'environ 1 m/an [26]. Ce simple processus devient une préoccupation majeure vis-à-vis de la qualité de l'eau.

I.4.2. Nitrates et santé humaine

Chez l'homme, le danger provient des dérivés de la transformation des nitrates dans l'organisme : nitrosamine, nitrite, etc. La formation des ions nitrites, par réduction des ions nitrates sous l'influence d'une action bactérienne, est l'un des facteurs à l'origine d'une perturbation de l'oxygénation du sang, la méthémoglobinémie qui concerne spécialement les femmes enceintes et les nourrissons [27]. Cette intoxication a pour origine l'utilisation d'eau chargée en NO_3^- pour la préparation des biberons. Dans l'estomac de l'enfant en bas âge, le liquide gastrique est insuffisamment acide, ce qui permet le développement des germes réducteurs des ions nitrates qui formeront les nitrites. Une fois, ils sont passés dans la circulation générale, ces derniers deviennent responsables de la formation de la méthémoglobine [28]. En conséquence, le pouvoir d'absorption du dioxygène par le sang est progressivement diminué et entraîne des phénomènes d'asphyxie interne. Les symptômes de cette maladie sont principalement la difficulté à respirer, la cyanose (décoloration bleutée de la peau et de la bouche) et la fatigue (des cas mortels ont été rapportés) [29]. Par ailleurs, des nitrosamines peuvent également se former in vivo. Elles prennent naissance par action des nitrites (produit de la réduction bactérienne des nitrates) sur les amines secondaires ou tertiaires présentes dans les aliments etc. Ces nitrosamines sont suspectées de participer à l'apparition de cancers digestifs chez l'homme [30]. D'autres études ont permis de constater une faiblesse du développement et de la reproduction chez les animaux à la suite de l'exposition à de très fortes doses de nitrites [31].

I.4.3. Normes et recommandations

Les règlements ou normes pour les valeurs admises varient d'un pays à l'autre et plusieurs régions n'offrent que des recommandations. L'union européenne et l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) ont proposé une valeur guide pour les nitrates de $50\ mg.L^{-1}$ (équivalent à $11{,}3\ mg.L^{-1}$ d'azote (N)) dans l'eau potable. Par contre la concentration maximale acceptable (CMA) des nitrates dans l'eau potable imposée par les États-Unis et par le Canada est de $44\ mg.L^{-1}$. Le Maroc dans un arrêté conjoint du ministre de l'équipement et du ministre chargé de l'aménagement du territoire, de l'urbanisme, de l'habitat et de l'environnement n° 1277-01 portant la fixation des normes de qualité des eaux superficielles utilisées pour la production de l'eau potable a fixé une valeur limite pour les ions nitrates de 50 mg/L.

Les valeurs des nitrites admises dans les différents pays sont également indiquées dans le tableau (1) qui résume les normes et les recommandations pour le Maroc, l'union européenne, l'OMS, le Canada et les États-Unis [20,32].

Tableau 1 : Résumé des normes et recommandations relatives aux nitrates

Agent chimique	Maroc (Loi 10-95)	Normes Européennes	OMS	Recommandations canadiennes	Normes américaines
Nitrates (mg/l)	50	50	50	44	44
Nitrite (mg/l)	3	0,1	3	3,2	3,2

II. Procédés d'élimination des nitrates

Actuellement, plusieurs technologies de dénitrifications des eaux sont disponibles. L'utilisation d'une méthode plutôt qu'une autre peut dépendre de plusieurs facteurs, tels que : le coût de traitement, la facilité de reproduction, la valeur ajoutée et le mode d'utilisation de l'eau obtenue et l'apparition ou non de produits secondaires nocifs. Toutes ces méthodes peuvent être réparties en deux groupes :

- Les procédés biologiques ;
- Les procédés physico-chimiques.

II.1 Procédés biologiques de dénitrification

La dénitrification biologique repose sur l'utilisation de bactéries, essentiellement de la famille des Pseudomonas, qui utilisent les nitrates à la place de l'oxygène de l'air, et qui les transforment en azote gazeux. La dénitrification biologique utilise le principe de la réaction (5) déjà cité dans le paragraphe I.2 :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

La dénitrification biologique peut être conduite par voie autotrophe et hétérotrophe, et les deux peuvent se dérouler dans des conditions anaérobies. Les bactéries hétérotrophes utilisent comme source de carbone et d'énergie un substrat carboné organique. Les bactéries autotrophes utilisent une source de carbone minérale et tirent leur énergie de l'oxydation d'un substrat inorganique, hydrogène ou soufre.

II.1.1 Dénitrification hétérotrophe

La dénitrification hétérotrophe reste la réaction la plus utilisée parmi les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle [33]. C'est un processus respiratoire au cours duquel, en anaérobiose, des bactéries spécifiques utilisent les ions nitrates ou nitrites comme accepteurs finaux d'électrons, ce qui entraine la réduction de ces composés solubles dans l'eau en nitrogène volatile. Dans la dénitrification hétérotrophique, des composés carbonés organiques peuvent être utilisés par les bactéries dénitrifiantes comme sources de carbone et d'électrons.

La réaction peut se schématiser ainsi :

$$NO_3^- + \text{prduits organiques} \xrightarrow{\text{bactéries}} N_2 + CO_2 + H_2O + HCO_3 + HO^- \quad (6)$$

II.1.2 Dénitrification autotrophe

Les bactéries du genre Paracoccus, Thiobacillus, Thiosphaera ainsi que d'autres peuvent réaliser la dénitrification autotrophe en utilisant l'hydrogène et divers composés soufrés réduits tels que : $S°$, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_2^{2-}$, ou SO_3^{2-} comme source d'énergie et le dioxyde de carbone ou les bicarbonates comme sources de carbone [34].

Bien que ces méthodes de dénitrification biologiques transforment les nitrates en un produit inoffensif, leur mise en œuvre est délicate et nécessite une maîtrise de tels processus ainsi qu'un contrôle et un suivi rigoureux et permanent des paramètres de fonctionnement.

II.2 Procédés physicochimiques de dénitrification

La caractéristique commune de ces procédés physico-chimiques est de ne pas décomposer les nitrates, mais seulement de les extraire de l'eau. Ils se retrouveront donc d'une manière ou d'une autre sous forme de déchets.

II.2.1 Dénitratation par échange d'ions

Le procédé par échange d'ions nécessite le passage d'une eau nitratée à travers un lit de résines, comprenant des particules solides ou matrice, sur lesquelles sont fixées des groupements anioniques de bases fortes. Les contre-ions de ces groupements anioniques (ions chlorures ou bicarbonates) sont échangés aux ions nitrates en solution, jusqu'à saturation de la résine. La réaction peut se résumer de la façon suivante :

$$4R-Cl+\{NO_3^- + SO_4^{2-} + HCO_3^-\} \rightarrow \{R-NO_3 + 2R-SO_4 + R-HCO_3\} + 4Cl^- \qquad (7)$$

L'échangeur d'ions possède une capacité limite de stockage sur son support (capacité d'échange) et doit être régulièrement régénéré, par une solution fortement concentrée d'ions choisis (chlorure de sodium ou de bicarbonate de sodium).

La plupart des résines échangeuses d'ions sont utilisées en colonnes. Le procédé d'échange d'ions est, par essence, discontinu : une phase d'épuisement (ou de saturation) est suivie d'une phase de régénération des résines épuisées [35]. Cette régénération a pour équation :

$$R-NO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + R-Cl \qquad (8)$$

Par cette méthode, les nitrates sont donc déplacés mais pas éliminés et forment des saumures qui nécessitent par la suite un traitement. Pour l'instant, ces saumures sont soit [35] :

- Rejetées dans une station d'épuration d'eaux usées ;
- Délivrées à une industrie de fabrication d'engrais azotés.

II.2.2 Osmose inverse

Lorsque de l'eau pure (milieu hypotonique) et une solution saline (milieu hepertonique) sont introduites sur les côtés opposés d'une membrane semi-perméable dans un récipient ventilé, l'eau pure diffuse à travers la membrane et dilue la solution saline. A l'équilibre, le niveau de liquide du côté de l'eau saline de la membrane sera supérieur à celui du côté de l'eau douce; ce processus est connu sous le nom d'osmose et est illustré à la figure 3 [36].

En appliquant une pression sur l'eau saline, le processus d'écoulement à travers la membrane peut être inversé. Lorsque la pression appliquée sur la solution de sel est supérieure à la pression osmotique, de l'eau douce diffuse dans le sens opposé à travers la membrane et du solvant pur est extrait de la solution mélangée; ce processus est appelé osmose inverse [36].

L'osmose inverse est une technologie membranaire largement appliquée dans la désalinisation des eaux, la production d'eau potable et, très récemment, dans le traitement des eaux usées industrielles [36]. Le traitement est réalisé dans un système où l'eau brute s'écoule le long de la membrane de l'osmose inverse. L'eau traitée ou perméat, accompagnée d'une faible quantité d'ions nitrates et d'autres sels dissouts, passent à travers la membrane, tandis que le concentré de nitrate est retenu et évacué séparément. Shoeman et al. (2003) [37] ont pu démontrer que l'osmose inverse pouvait être très efficace quand appliquée à la dénitrification. Ils ont ainsi pu réduire la concentration en ions nitrates d'une eau de 42,5 mg/L à 0,9 mg/L, soit un rendement d'enlèvement de 98%. Pour arriver à de tels résultats, l'eau a d'abords subit un prétraitement à savoir la filtration sur sable, la filtration sur cartouches et addition d'acide sulfurique et d'antitartre.

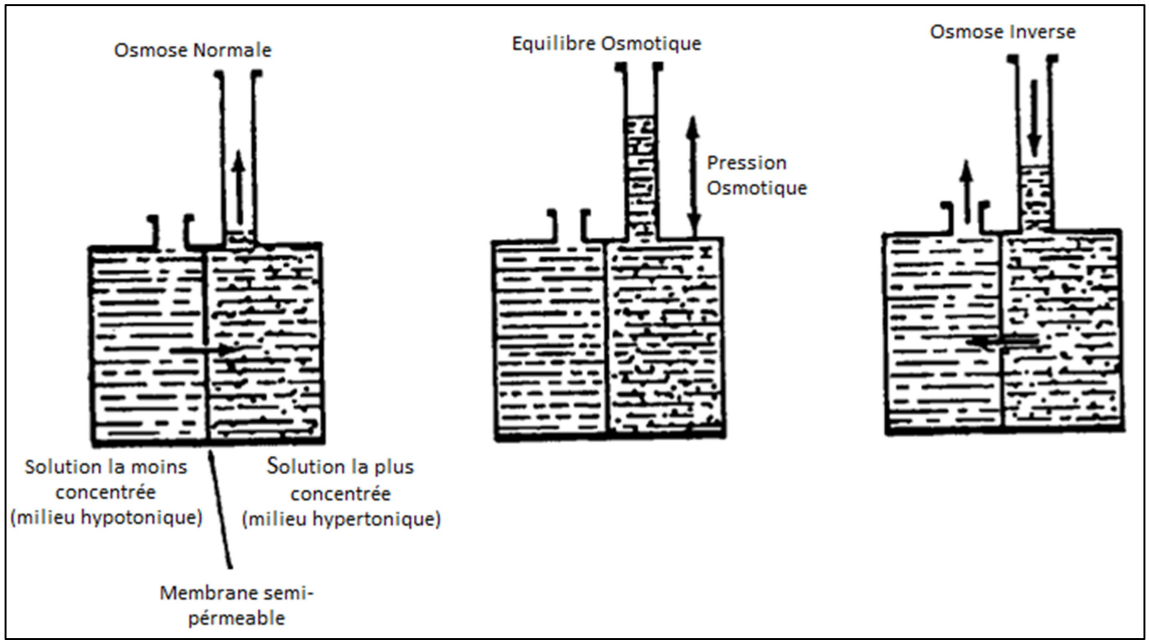


Figure 3 : Schémas représentatifs de l'osmose inverse pour l'élimination des sels dissous [36]

II.3 Procédé d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des

molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Les définitions et les mécanismes d'adsorption seront présentés en détail dans ce qui suit (IV - Généralités sur l'adsorption).

III. Généralités sur les argiles

III.1 Définition de l'argile

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec « argilos » dérivé de « argos » qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : « argilla ». Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique [38].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre (<2µm) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium, quartz felspaths) au sein d'agrégat de tailles beaucoup plus grandes [38].

Grâce à ces propriétés, les argiles sont très utilisées dans divers domaines d'application tels que, la fabrication de matériaux de construction, l'élaboration de matériaux polymères, le raffinage d'huile alimentaire, et aussi dans le domaine cosmétique et médecine.

L'intérêt de l'étude des argiles par plusieurs chercheurs est justifié par leur grande présence dans la nature, des charges électriques apparaissent au niveau de leur surface et aussi par la capacité d'échange cationique et de la nature du cation compensateur. Ces dernières sont les éléments principaux responsables des mécanismes de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité (malléable) et de la thixotropie [39].

III.2 Minéralogie des agriles

III.2.1 Minéraux argileux

La structure des minéraux argileux est constituée de quatre éléments principaux le silicium, l'aluminium, l'oxygène et l'ion hydroxyle OH, ces éléments sont associés pour former deux types de couches ; tétraèdres et octaèdres (Figure 4). La couche de tétraèdre, noté Te, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène (O^{2-}) autour de chaque atome de silicium (Si^{4+}). Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique Si^{4+}, peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} [40,41]. Celle d'octaèdre, noté Oc, est

formée par des atomes oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium, les cations octaédriques sont généralement Al^{3+}, Mg^{2+} ou Fe^{3+} [42].

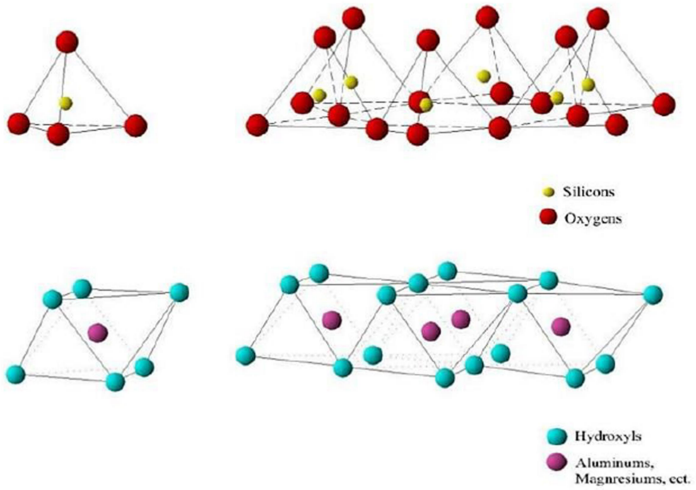


Figure 4: Représentation de tétraèdre et d'octaèdre, ainsi que leur agencement en couches [43].

III.2.2 Structure cristalline des argiles

L'argile désigne un matériau naturel à base de silicates et/ou d'aluminosilicates (parfois silicates de magnésium) hydratés de structure lamellaire [44]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représenté sur la figure (5).

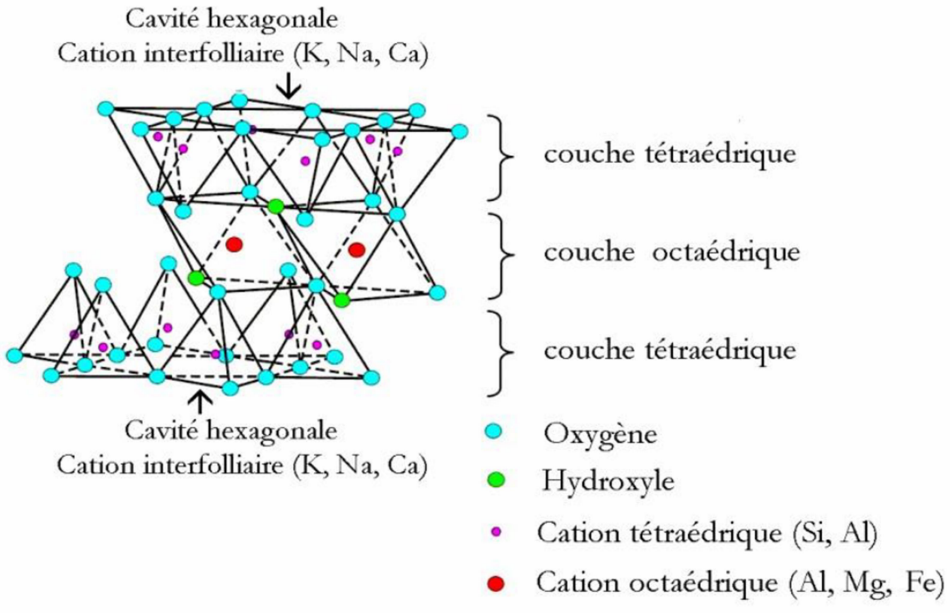


Figure 5 : Représentation schématique d'un feuillet d'argile 2:1 [45]

En général, la combinaison d'ions O^{2-} et OH^- avec des cations de tailles variables donne quatre niveaux d'organisation des minéraux argileux. En effet, les sommets des octaèdres occupent par O^{2-} et OH^- et les tétraèdres par O^{2-}. Dans les cavités de ces deux unités élémentaires, on trouve des cations de tailles différentes comme ; Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}. Les tétraèdres sont liés aux octaèdres pour former des couches dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet avec une espace entre deux feuillets parallèles qui s'appelle distance inter-réticulaire ou espace interfoliaire. Lorsque les ions métalliques trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}) viennent se loger deux cavités sur trois de la couche octaédrique, la structure est appelée dioctaédrique. Si la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents (Fe^{2+}, Mg^{2+}), dans ce cas la structure est appelée trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+}\rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédriques ($Al^{3+}\rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+}, ou $Mg^{2+}\rightarrow Li^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [38-40].

L'empilement de plusieurs couches (tétraèdres et octaèdres) permet de classer les minéraux argileux selon l'épaisseur du feuillet, l'espace interfoliaire et la nature de cations compensateurs.

III.3 Classification des minéraux argileux

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) [46], s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres varie avec les données structurales. On distingue 4 grandes familles :

- **Les minéraux argileux dits 1:1 ou TeOc** : Sont constitués d'un feuillet de couche tétraédrique et de couche octaédrique. Ils présentent une épaisseur d'environ 7 Å. C'est la famille des kaolinites.
- **Les minéraux argileux dits 2:1 ou TeOcTe** : Sont constitués d'un feuillet de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Ils présentent en fonction de l'espèce une taille d'environ 10 Å. C'est la famille des smectites.
- **Les minéraux argileux dits 2:1:1 ou TeOcTe:Oc** : Le feuillet est constitué de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique, l'espace interfoliaire est rempli par un feuillet octaédrique. Ils présentent une épaisseur d'environ 14 Å. C'est la famille des chlorites.

- **Minéraux interstratifiés** : Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. L'épaisseur du feuillet est variable, on distingue deux types :
  - ✓ Les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB…ou AABBBAA…),
  - ✓ Les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB⋯ ou BAABABB⋯, etc.).

Les trois familles les plus connues et les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

III.3.1 Kaolinites

La kaolinite est appartient à la famille des minéraux argileux de type 1:1, qui constitue d'un arrangement successif de couches alternées de feuillets tétraédrique (Si) et octaédrique (Al). L'assemblage de deux feuillets forme une seule couche d'épaisseur d'environ 7 Å. Sa formule théorique est de composition $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ par demi-maille [47]. Morphologiquement, la kaolinite se présente généralement sous la forme de plaquettes hexagonales constituées par des empilements de feuillets entre 100 et 300 feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

III.3.2 Illites

Ce sont des minéraux argileux de type 2:1, composés d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques avec une équidistance moléculaire est de l'ordre de 10 Å. Elle appartient au système monoclinique avec une faible capacité d'échange cationique (C.E.C.) située entre la kaolinite et la montmorillonite. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables.

III.3.2 Smectites

Il s'agit des minéraux argileux de type 2:1, constitués de l'empilement de deux couches tétraédriques encadrant par une couche octaédrique. Parmi les minéraux les plus connus de cette famille, on trouve la montmorillonite, l'hectorite et la saponite [48]. Ces minéraux argileux ont une capacité d'échange cationique élevée entre 85 et 160 milliéquivalents par 100 grammes

d'argile [49]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté [50]. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes. Du point de vue de la texture et de la composition, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [48,50].

III.4 Propriétés des minéraux argileux

III.4.1 L'hydratation et le gonflement

Le phénomène de gonflement des minéraux argileux est lié à l'augmentation de nombre de couches d'eaux de solvatation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement à un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [51] :

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques,
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes,
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres ce qui permet de former des liaisons de coordination.

III.4.2 La capacité d'échange cationique

Les substitutions isomorphiques peuvent concerner les couches tétraédriques (Si^{4+} remplacé par Al^{3+}) et les couches octaédriques (Al^{3+} remplacé par Mg^{2+}, Fe^{2+}).

Ces substitutions entrainent un déficit de charge positive et confèrent au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} et Ba^{2+}), localisés dans l'espace interfoliaire. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau [52]. Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile [53].

III.4.3 La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure importante appliquée dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne la surface totale par unité de masse, exprimée en m^2/g. De nombreuses procédures physiques et chimiques se déroulent à la surface des solides. Les propriétés des

minéraux argileux sont principalement contrôlées par leur surface et pour cela, on peut distinguer [54] :

- Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes,
- Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes,
- Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Le tableau (2) présente les différentes valeurs de la surface spécifique des minéraux argileux les plus courants [55].

Tableau 2 : Surfaces spécifiques et C.E.C des minéraux argileux les plus courants [55].

Argiles	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)	C.E.C. (milliéquivalent/100g
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculites	700	40-70	760	100-150
Illites	20-55	80-120	100-175	10-40
Kaolinites	0	10-30	10-30	5-15
Chlorites	-	100-175	100-175	10-40

III.4.4 La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique et la surface spécifique de la particule argileuse. On distingue deux types de charges [54,55] :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique),
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu lié aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraine l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur [55].

IV. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est le phénomène physique étudié dans ce travail, elle est considérée parmi les technologies de séparation les plus importantes. Elle sert à la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés à savoir le sujet de cette thèse. Donc, il est nécessaire de rappeler la théorie voire le procédé de l'adsorption et les mécanismes physico-chimiques mises en jeu.

IV.1. Généralités et définitions

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat.

La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption [56]:

- L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de Van Der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide ;
- L'adsorption chimique ou chimisorption entraîne un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. C'est une véritable réaction chimique.

Les caractéristiques générales qui distinguent ces deux types sont les suivantes :

Tableau 3 : Caractéristiques de l'adsorption physique et adsorption chimique [56]

Adsorption Physique	**Adsorption Chimique**
Faible chaleur d'adsorption (< 2 ou 3 la chaleur latente d'évaporation)	Forte chaleur d'adsorption (> 2 ou 3 la chaleur latente d'évaporation)
Non spécifique	Très spécifique
Monocouche ou multicouche	Monocouche seulement
Pas de dissociation des espèces adsorbées Significative seulement à des températures relativement basses	Peut entraîner une dissociation Possible sur une large plage de température
Rapide, non activé, réversible	Activé, peut être lent et irréversible
Pas de transfert d'électrons, bien qu'il puisse y avoir polarisation de l'adsorbat	Transfert d'électrons conduisant à la formation d'une liaison entre l'adsorbat et la surface

IV.1.1 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 6 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [57].

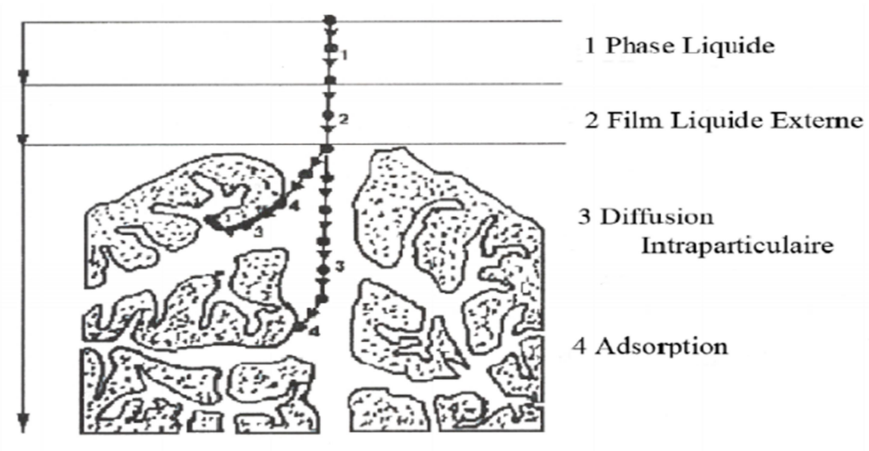


Figure 6 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [57]

Avant son adsorption, le soluté passe par plusieurs étapes [58] :

1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

IV.1.2 Classification et performances des adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques [59]. Une large gamme d'adsorbants a été utilisée pour l'élimination des ions nitrate. Ces adsorbants peuvent être subdivisés en cinq grandes familles selon leur type et composition : charbons actifs, résidus agricoles, adsorbants polymériques, argiles et minéraux et adsorbants mésoporeux.

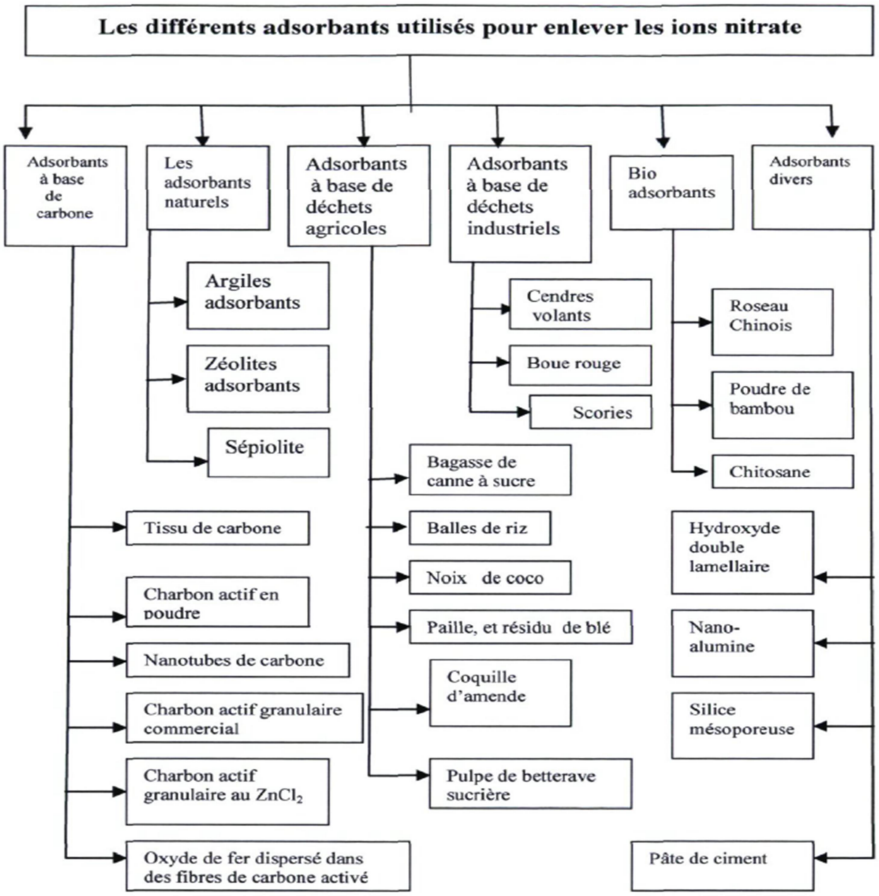


Figure 7 : Les différents types d'adsorbants utilisés en adsorption des ions nitrates [59]

IV.2 Approche thermodynamique de Gibbs

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le phénomène superficiel qui se produit au niveau de la couche séparatrice de deux milieux de natures différentes. Afin de quantifier la quantité adsorbée, des modèles d'adsorption ont été envisagés.

L'isotherme d'adsorption de Gibbs établit une relation générale entre la pression d'étalement (ou l'énergie) et la concentration de la phase adsorbée. Cependant, ni la pression d'étalement ni l'énergie ne peuvent faire l'objet de mesures expérimentales directes et, du point de vue pratique, nous nous intéressons donc davantage à la relation entre la concentration de phase adsorbée et la pression de vapeur à l'équilibre. Dans un système en phase vapeur à un composant, la concentration est déterminée par la température et la pression. De même, dans une phase adsorbée à un composant, la concentration est déterminée par la température et la pression d'étalement. Tout comme le système en phase vapeur peut être caractérisé par une équation d'état V (P, T), la phase adsorbée peut être caractérisée par une équation d'état dans la pression d'étalement [60].

La variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpie (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG ($kJ.mol^{-1}$), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif [61].

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S < 0 \qquad (9)$$

IV.3 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère.

L'affinité de l'adsorbat pour un adsorbant est quantifiée à l'aide d'isothermes d'adsorption, qui sont utilisées pour décrire la quantité d'adsorbat qui peut être adsorbée sur un adsorbant à l'équilibre et à une température constante. Pour la plupart des applications dans le traitement de l'eau, la quantité d'adsorbat adsorbée est généralement une fonction de la concentration en phase aqueuse et cette relation est communément appelée une isotherme. Les isothermes d'adsorption sont effectuées en exposant une quantité connue d'adsorbant dans un volume fixe de liquide à diverses concentrations d'adsorbat [62].

IV.3.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier les mécanismes d'adsorption. Une isotherme d'adsorption décrit l'équilibre qui existe, à une température donnée, entre la concentration de soluté adsorbée et la concentration non adsorbée [63]. Quatre types d'isothermes, basés sur la forme, sont rencontrés (Figure 8) [64]. Le type d'isotherme S traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface. L'isotherme de classe L (Langmuir) est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. La classe H (Haute affinité) décrit une très grande affinité du soluté pour l'adsorbant. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Finalement, dans la classe C, de tels systèmes montrent une première partie linéaire, indiquant un partage constant de l'adsorbat entre la solution

et le solide. De telles isothermes se produisent dans le cas où le solide est microporeux [64]. Cependant, la littérature montre que les auteurs portent moins d'attention sur le type d'isotherme obtenue, ils se concentrent plus sur le modèle mathématique qui traduit les résultats expérimentaux.

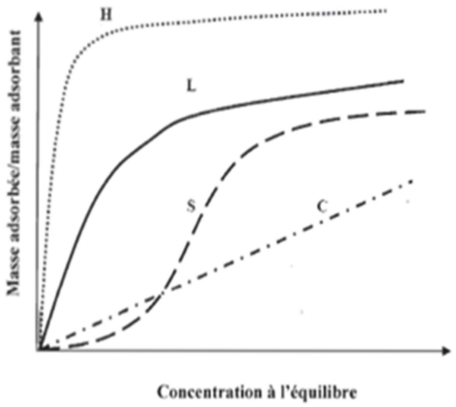


Figure 8 : Différentes formes d'isothermes rencontrées en adsorption liquide-solide [64]

S : Sigmoïde ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : Partition constante

IV.3.2 Isothermes d'adsorption des corps purs

Comme mentionné, une isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité de soluté captée par l'adsorbant et la quantité de soluté encore dissoute dans le liquide, à l'équilibre. Les équations (modèles), souvent utilisées pour décrire des isothermes expérimentales ont été développées par Langmuir (Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich, 1906), Temkin (Temkin 1940), Frumkin (Frumkin, 1925), et Dubinin-Radushkévich (Dubinin, 1965 et Radushkévich, 1949).

A- Modèles de Freundlich et Langmuir

Elles peuvent être simulées par un modèle empirique (Freundlich, Equation (11), ou par un modèle théorique (Langmuir, Equation (13). Le modèle de Freundlich suggère que les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann et l'énergie de liaison décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de surface. Ce modèle est largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Il donne une indication sur l'hétérogénéité de surface [65]. Le modèle de Langmuir suppose que: (1) l'adsorption se fait en monocouche, (2) l'adsorption est réversible, (3) chaque site ne peut adsorber qu'un ion et (4) il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent [66].

- Modèle de FREUNDLICH

L'équation de Freundlich s'écrit sous la forme :

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n_F} \qquad (10)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation :

$$\log qe = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (11)$$

K_f et n sont obtenues par le tracé de log (qe) = f (log Ce), la courbe est une droite de pente (1/n) et d'ordonnée à l'origine (log K_f).

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol/g) ;
k_F : Constante de Freundlich (dm^3/g) ;
n_F : Exposant de Freundlich ;
C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mmol/L).

- Modèle de LANGMUIR

L'équation de Langmuir s'écrit sous la forme :

$$q_e = \frac{b \times q_m \times C_e}{1 + (b \times C_e)} \qquad (12)$$

Par application des hypothèses de Langmuir on peut conclure que dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme b.Ce devient largement supérieur à 1. Cela implique que q tend vers qm.

Par ailleurs, la linéarisation de l'équation de Langmuir (13) devient :

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{q_m.b} + \frac{Ce}{q_m} \qquad (13)$$

D'après la droite (Ce/q) = f (Ce), on détermine la valeur de la capacité maximale de la monocouche qm et le paramètre de Langmuir b.

Avec :

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol/g) ;
b : Constante de Langmuir (dm^3/g) ;

- Modèle de Langmuir- Freundlich

Il est possible également de combiner les deux équations (11 et 13), ce qui donne le modèle le Langmuir-Freundlich :

$$q_e = \frac{k_{LF} \times (q_m \times C_e)^n}{1 + (k_{LF} \times C_e)^n} \qquad (14)$$

$k_L F$: Constante de Langmuir- Freundlich ($mmol.dm^{-3}$) ;
n : Exposant de Langmuir- Freundlich.

B- Modèle de Temkin

L'équation de Temkin suggère une diminution linéaire de l'énergie de sorption en même temps que le degré d'occupation des sites d'adsorption augmente. La chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche diminue linéairement avec sa couverture en raison des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, supérieure à certaines énergies maximales de liaison [67]. Le modèle de Temkin s'exprime comme suit :

$$q_e = B\ln A + B\ln C_e \qquad (15)$$

Où $B = \frac{RT}{k_L}$, est lié à l'enthalpie de liaison, A est la constante d'équilibre de liaison.
Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$, permet de déterminer les constantes de Temkin.

C- Modèle de Frumkin

Le modèle d'isotherme de Frumkin est donné par la relation :

$$q_e = n_T \ln k_T + n_T \ln C_e \qquad (16)$$

Où n_T et k_T sont les constantes de Frumkin. Elles sont déterminées en traçant q_e en fonction de C_e.

D- Modèle de Dubinin-Radushkévich (D-R)

Radushkevich (Radushkevich, 1949) et Dubinin (Dubinin, 1965) ont rapporté que les caractéristiques de la courbe d'adsorption sont liées à la structure des pores de l'adsorbant. Les données expérimentales peuvent être appliquées au modèle (D-R) dans le cas où on veut faire la distinction entre adsorption physique et adsorption chimique [68].
L'équation de (D-R) est donnée par :

$$ln q_e = \ln q_0 - \beta\varepsilon \qquad (17)$$

Où β est le coefficient d'activité lié à l'énergie d'adsorption, et ε qui est le potentiel de Polanyi est donné par :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \qquad (18)$$

Avec R = constante des gaz parfaits (kJ/mole /K) et T= température absolue en (K).
La pente de la droite (ln q_e en fonction de ε) donne β (mole /J) et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la capacité d'adsorption maximale q_m (mg/g).

L'énergie moyenne d'adsorption est donnée par la relation : $E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$ Pour une valeur de E comprise entre 8 et 16 KJ/mole, le processus d'adsorption est de type échange d'ions; tandis qu'une valeur de E inférieure à 8 KJ/mole, traduit un processus d'adsorption physique [69].

IV.4. Cinétiques d'adsorption pour système discontinu

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant [70]. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification [70]. Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés (modèle de diffusion de Film, modèle de diffusion intra-particulaire, modèle de diffusion extra-particulaire, modèle de diffusion de pores etc…) [71]. Cependant, dans le cas des nitrates, les modèles simplifiés tels que ceux de Pseudo-cinétique de premier ordre et Pseudo-cinétique de deuxième ordre ont connu une grande popularité. Citons par exemple les travaux de Abbas et al. [72]; Ghadiri et al. [73]; Wang et al. [74]; Milmile et al. [75]; Islam et al. [76] et Qili et al. [77].

Cependant, Rudzinski et ses collègues et Ho et ses collègues [78,79] mentionnent que dans la plupart des cas, le modèle de Pseudo-cinétique de deuxième ordre donne une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. Ils expliquent cet effet par le fait que la solution du modèle de Pseudo-cinétique de premier ordre donne des valeurs de qe approximatives. Ce qui pourrait dévier les résultats expérimentaux de ceux du modèle.

A- Modèle de Lagergren de pseudo-premier ordre

Lagergren a montré que le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation du pseudo-premier ordre [80]. La forme non-linéaire de l'équation du pseudo premier ordre est donnée par l'équation (19) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (19)$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités de soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant t, et k_1 est la constante de vitesse en min^{-1}. La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale q=0 à t=0 devient une équation linéaire donnée par l'équation (20):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \qquad (20)$$

B- Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été utilisé pour décrire la cinétique du processus d'adsorption, l'équation du modèle est de la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (21)$$

Avec k_2 (g/mg.min) est la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Après intégration entre t=0 et t, où q=0 et q=qt, on obtient la forme linéaire donnée par l'équation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (22)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant t/qt en fonction de t.

V. Les différents types d'adsorbants testés pour l'enlèvement des ions nitrates

Plusieurs chercheurs ont été intéressés à l'élimination des ions nitrate par l'adsorption sur différents types d'adsorbants comme les matériaux à base de carbone, les minéraux naturels, les déchets agricoles et déchets industriels.

V.1 Les adsorbants à base de carbone utilisés pour l'adsorption des ions nitrates

Dans la bibliographie on trouve plusieurs travaux qui s'intéressent aux matériaux à base de carbone (le charbon actif, le tissu de carbone, les nanotubes de carbone et le charbon bambou) comme adsorbants des ions nitrates :

- Citons l'étude réalisée par Ohe et al [81], ils ont utilisé comme adsorbant des ions nitrates le charbon de bambou à une température de 30°C, avec une concentration initiale en ion nitrate entre 5 et 200 mg/L et une charge en adsorbant de 1,25 g/L. Les tests d'adsorption ont été réalisé à pH entre 2 et 4 et pendant un temps de contact de 120 min. Ohe et all ont trouvé une capacité d'adsorption des ions nitrate par le charbon de bambou de 0,006448 mg/g.
- Mizuta et al [82] ont testé aussi l'adsorption des ions nitrates sur le charbon de bambou en poudre, les tests d'adsorption ont été réalisé à une température de 10 °C avec une concentration initiale de 0 à 10 mg/L, pH entre 2 et 4 et pendant un temps de contact de 120 min. Ils ont trouvé que l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir et une capacité d'adsorption des ions nitrates de 1,25 mg/g supérieure à celle trouvé par Ohe et al.

- Afkhami et al [83] ont utilisé le tissu de carbone traité à l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour l'adsorption des ions nitrates à une température de 25 °C avec une concentration initiale en ions nitrate de 5 à 200 mg/L à pH 7 et pendant un temps de contact de 201 min. Afkhami et al ont trouvé une capacité d'adsorption de 0,125 mg/g et l'isotherme d'adsorption décrit par le modèle de Langmuir ainsi que la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre.
- En 2008, Khani et al [84] ont testé la capacité du charbon actif en poudre et les nanotubes de carbone pour l'adsorption des ions nitrates. Ils ont réalisé les tests d'adsorption à une température de 25°C pour une concentration des ions nitrates de 115 mg/L pendant un temps de contact de 60 min et un pH < 5. Khani et al ont trouvé une capacité d'adsorption de 0,62 mg/g pour le charbon actif et 1,55 mg/g pour les nanotubes de carbone.
- Rezaee et al [85] ont utilisé le charbon actif de coquille d'amande imprégné à une température de 20°C avec une concentration initiale des ions nitrates de 10 à 50 mg/L, à pH= 6,2 et pendant un temps de contact de 120 min. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption comprise entre 16 et 17 mg/g.
- Bhatnagor et al [86] ont testé la capacité de charbon actif granulaire de noix de coco (CAG) pour l'adsorption des ions nitrates à une température de 25 °C, et pH=5,5 avec une concentration initiale de 5 à 200 mg/L et une charge en adsorbant de 10g/L. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 1,7 mg/g, ainsi que l'adsorption suit le modèle de pseudo-cinétique contrôlé par la diffusion de pore et l'isotherme d'adsorption suit le modèle le Langmuir.
- Démiral et al [87] ont utilisé comme adsorbant des ions nitrates le charbon actif de bagasse de betterave à sucre activé au $ZnCl_2$(3/1) à une température de 45 °C pour une concentration initiale en ion nitrate de 100 mg/L à pH 3 et avec une charge en adsorbant de 2 g/L. Démiral et al ont trouvé une capacité d'adsorption de 27,55 mg/g et que la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-seconde ordre et l'isotherme d'adsorption représenté par le modèle de Langmuir.

V.2 Les minéraux naturels utilisés pour l'adsorption des ions nitrates

Leurs existence à l'état naturels avec quantité importante et un coût moyennement faible par rapport à d'autres adsorbants, à encourager plusieurs chercheurs pour tester la capacité des minéraux naturels à fixer les ions nitrate, ils ont utilisé plusieurs minéraux argileux comme la sépiolite, la bentonite, la zéolite et d'autres :

- Öztürk et al [88] ont utilisé une charge de 4g/L de la sépiolite activée à l'acide chlorhydrique (HCl) à une température ambiante pour une concentration initiale d'ion nitrate de 100mg/L à pH 6 et pendant un temps de contact de 5 min. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 38,16 mg/g et la réaction suit le modèle de cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme d'adsorption représenté par le modèle de Freundlich.
- Özcan el al [89] ont testé les capacités de la sépiolite à l'état brute à une température ambiante pour une concentration en ion nitrate de 100 mg/L à pH 6 et pendant un temps de contact de 5 min. Özcan et al ont trouvé une capacité d'adsorption de 0,025mg/g.
- Xi et al [90] ont testé la Bentonite-Queensland modifiée au HDTMA à température ambiante pour une concentration de 100 mg/L et une charge en adsorbant de 5 g/L à pH= 5,4 pendant un temps de contact de 17h. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption entre 12,83 et 14,76 mg/g.
- Arora et al [91] ont utilisé la Zéolite traitée au chitosane pour le traitement d'une solution de concentration initiale en ion nitrate entre 10 et 3100 mg/L et une température entre 4 et 10 °C pendant 72 h, le pH de milieu est 8,5 et la charge en adsorbant est 2g/L. Arora et all ont trouvé une capacité d'adsorption entre 0,0372 et 0,0418 mg/g.

V.3 Les déchets agricoles utilisés pour l'adsorption des ions nitrates

D'autre chercheurs ont testé le pouvoir des déchets agricoles pour l'adsorption des ions nitrates, comme la bagasse de canne à sucre, le résidu de blé, la pulpe de betterave etc…

- Orlando et al [92] ont utilisé la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'une solution de concentration initiale en ion nitrate entre 1 et 300 mg/L à une température de 30°C et pH= 5, avec une charge en adsorbant de 4 g/L pendant un temps de contact de 48h. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 0,087 mg/g et l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir.
- Wang et al [93] ont testé les Résidus bruts de blé à une température de 23°C pour une concentration initiale en ion nitrate entre 50 et 500mg/L et une charge d'adsorbant de 4g/L à pH =6,8, pendant un temps de contact de 150 min. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 0,0012 mg/g et que la cinétique et l'isotherme d'adsorption suivent respectivement le modèle de second-ordre et le modèle de Freundlich.
- Hassan et al [94] ont utilisé la pulpe de betterave sucrière chargée en Zr(IV) à une température de 23°C pour une concentration initiale en ion nitrate de 0 à 25 mg/L à pH=6,8 avec une charge en adsorbant de 20 g/L, pendant un temps de contact de 15 min.

Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 63 mg/g, la cinétique d'adsorption suit le pseudo premier-ordre et l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir.

- Karimi et al [95] ont testé les Résidus de betterave fonctionnalisés à une température de 10°C pour une concentration initiale en ion nitrate de 100 mg/L et une charge en adsorbant de 1g/L pendant un temps de contact de 5 min. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 85,9 mg/g, la cinétique suit le modèle de pseudo second-ordre et l'isotherme d'adsorption représenté par le modèle de Langmuir.

V.4 Les déchets industriels utilisés pour l'adsorption des ions nitrates

D'autres chercheurs ont s'intéressé à la réutilisation des déchets industriels pour l'adsorption des ions nitrates.

- Namasivayan et al [96] ont utilisé comme adsorbant des ions nitrate le roseau chinois traité, à une température de 25°C pour une concentration initiale en ion nitrate de 10 à 40 mg/L avec une charge en adsorbant de 4 g/L à pH =5 et pendant un temps de contact de 10 min. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 7,5 mg/g.
- Chatterjee et al [97] ont testé les perles de chitosane à une température de 30°C pour une concentration initiale des ions nitrates de 25 à 1000 mg/L avec une charge en adsorbant de 20 g/L à pH=5 pendant un temps de contact de 24h. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 90,7 mg/g et l'isotherme d'adsorption représenté par le modèle Langmuir.
- Sociàs Viciana et al [98] ont utilisé l'Hydrotalcite calcinée pour une concentration initiale des ions entre 12,7 à 236 mg/L à une température entre 25 et 40°C pendant un temps de contact de 24h à pH=5,4 pour une charge de 2g/L. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption varie entre 61,7 à 147 mg/g.
- Hosni et al [99] ont utilisé comme adsorbant des ions nitrates le Mg-Al-Hydrocalcite calcinée à une température de 21°C pour une concentration initiale de 0 à 1000mg/L à pH=8,5 pendant un temps de contact de 4h avec une charge en adsorbant de 4g/L. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption entre 20 à 35 mg/g.

Conclusion

Ce chapitre nous a donné une aidée générale sur le phénomène d'adsorption, les processus et mécanismes à suivre pour qualifier un matériau comme adsorbant. Ainsi, les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés minéralogiques des matériaux argileux.

CHAPITRE II

POLLUTION DES NAPPES PHREATIQUES PAR LES NITRATES

(Cas de la nappe phréatique Rmel)

Introduction

Ce chapitre présente une étude de cas de la pollution des eaux souterrains par les nitrates. Le cas de la nappe phréatique R'mel qui se trouve ou Nord-Ouest du Maroc, dans une région connue par une forte activité agricole avec l'utilisation massive des engrais et des produits phytosanitaires. Dans ce chapitre nous avons essayé d'identifier les foyers de la pollution de la nappe R'mel et la qualité des eaux issues de cette nappe.

I. Présentation géographique et climatologique de la zone Rmel

I.1. Localisation géographique

La nappe de Rmel est située dans le bassin du Bas-Loukkos juste au sud de la ville de Larache et a une superficie de 245 Km^2 environ, s'étend sur une bande d'environ 20 Km le long de la côte atlantique. Ses limites naturelles sont constituées par les affleurements mio-pliocènes marneux au Nord et au Sud, par le talus quaternaire (dominant la plaine de Loukkos) et les oueds Smid El Ma et El Kihel à l'Est et au Nord-Est, par les cailloutis à ciment argileux de la nappe d'Oulad Ogbane au Sud-Est et par l'Océan Atlantique à l'Ouest. Elle se situe environ entre les points X = 424 à 440Km et Y = 487 à 511Km en coordonnées Lambert (figure 9) [100].

I.2. Topographie

Dans la majeure partie du plateau de Rmel, la cote topographique varie entre 30 et 50 m. Au niveau de la bordure de la plaine alluviale de l'oued Loukkos, cette cote devient inférieure à 10 m. Les altitudes dépassent 150 m au sommet des collines constituant la limite Sud du bassin hydrologique de l'oued Loukkos.

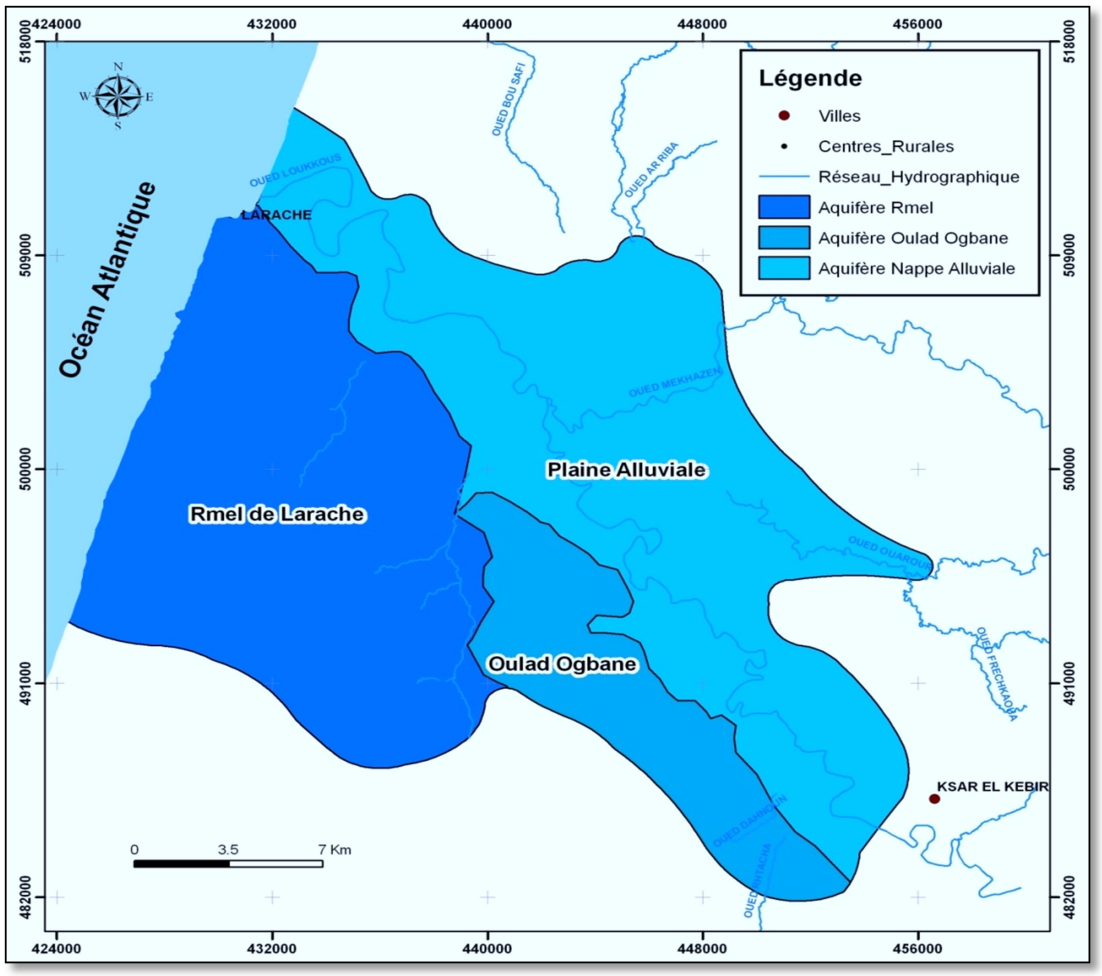


Figure 9 : Délimitation géographique de la nappe Rmel [100]

I.3 Couverture végétale

Le plateau de Rmel est recouvert essentiellement par les domaines suivants :

- Forestier au Nord-Ouest, correspondant à la forêt du chêne liège ;
- Agro-forestier au Nord, développé par l'Office Régional de Valorisation Agricole de Loukkos (ORMVAL) ;
- Agricole sur le reste de l'étendue du plateau.

Les principales cultures pratiquées dans le bassin sont : les agrumes, la canne à sucre et les cultures maraîchères [101].

I.4. Climatologie

D'une manière générale, la plaine de Rmel s'inscrit dans un contexte climatique humide à subhumide sec marqué par l'influence adoucissante de l'Atlantique qui diminue vers l'Est où il

acquiert un caractère plus continental. Les moyennes des températures mensuelles oscillent entre 12 et 25°C, les hauteurs d'eau précipitées oscillent entre 296 et 1238 mm/an autour d'une moyenne de 690 mm/an et avec un coefficient de variation de 0,34. Les années les plus sèches sont 1982/1983 et 1992/1993 enregistrant respectivement 380 mm et 358 mm et l'année la plus humide correspond à 1995/1996 avec 1238 mm [102].

I.5. Hydrologie

La nappe Rmel est traversé à l'Est par les oueds Sakh-Sokh, Smid El Ma et El Kihel qui présentent un régime dépendant directement des fluctuations piézométriques de la nappe, étant donné que les formations perméables constituant le plateau sableux de Rmel favorisent l'infiltration des eaux de pluie par rapport au ruissellement (le coefficient de ruissellement est de l'ordre de 10% alors que celui de l'infiltration est de l'ordre de 37%) [103].

En effet, ces oueds drainent les eaux souterraines et possèdent un débit d'étiage soutenu par la nappe et déversent leurs eaux dans l'oued Loukkos.

I.5.1 Oued Sakh-Sokh

La totalité des eaux qui sont véhiculés par l'oued Sakh-Sokh proviennent du drainage de la nappe Rmel. Le débit moyen interannuel enregistré par l'Agence de Bassin Hydraulique de Loukkos (ABHL) est de l'ordre de 130 l/s [104].

I.5.2 Les Oueds Smid El Ma et El Kihel

Constituant la limite Sud-Est de la nappe de Rmel, les oueds Smid El Ma et El Kihel drainent les eaux souterraines de la nappe de Rmel située sur sa rive gauche, et celles de la nappe d'Oulad Ougbane située sur sa rive droite. Les mesures des débits effectuées par l'ABHL indiquent un débit annuel de 150 l/s. L'oued Smid El Ma présente un débit de 90 l/s [104]. Les eaux de l'oued Smid El Ma font l'objet d'un captage pour l'AEP de la ville de Ksar El Kébir par la Régie Autonome de Distribution d'eau et d'électricité de Larache (RADEEL) avant leur abandonnement à cause des risques de pollution [105].

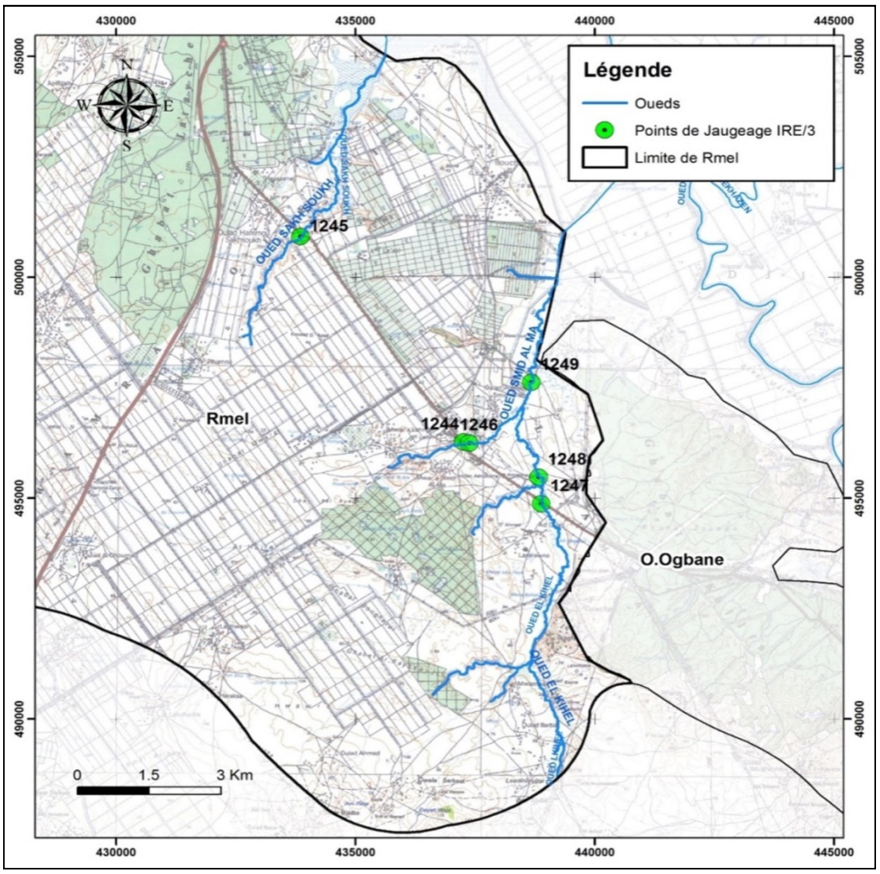


Figure 10 : Répartition spatiale des points de Jaugeage de la nappe Rmel [104]

I.6. Géologie

La nappe de Rmel circule dans les formations gréso-sableuses et des sables dunaires fins du plio-quaternaire sur un substratum constitué de marnes bleues du Miopliocéne. La structure est caractérisée par des ondulations orientées NW-SE faisant ressortir des cuvettes séparées par des anticlinaux sur le plan régional, la géologie de la nappe de Rmel est liée à celle du bassin du bas-Loukkos. En effet à l'Ouest et au SO du bassin affleurent les formations plio-quaternaires du Rmel. Ces dernières occupent la partie occidentale d'une dépression d'origine tectonique [106]. Du haut en bas on distingue :

Le Quaternaire ancien où la phase d'exhaussement généralisée modifie la sédimentation qui devient continental. La mer se retire vers le Nord-Ouest où continuent à se déposer des alternances de grès coquilliers et d'argiles bleues (Larache), tandis qu'à l'extrême Sud-Est, se déposent des cailloutis. Pendant le Quaternaire récent, des sables dunaires fins, généralement rouges viennent recouvrir la région d'une façon à peu près uniforme. Des phénomènes de grésification sont fréquents [106].

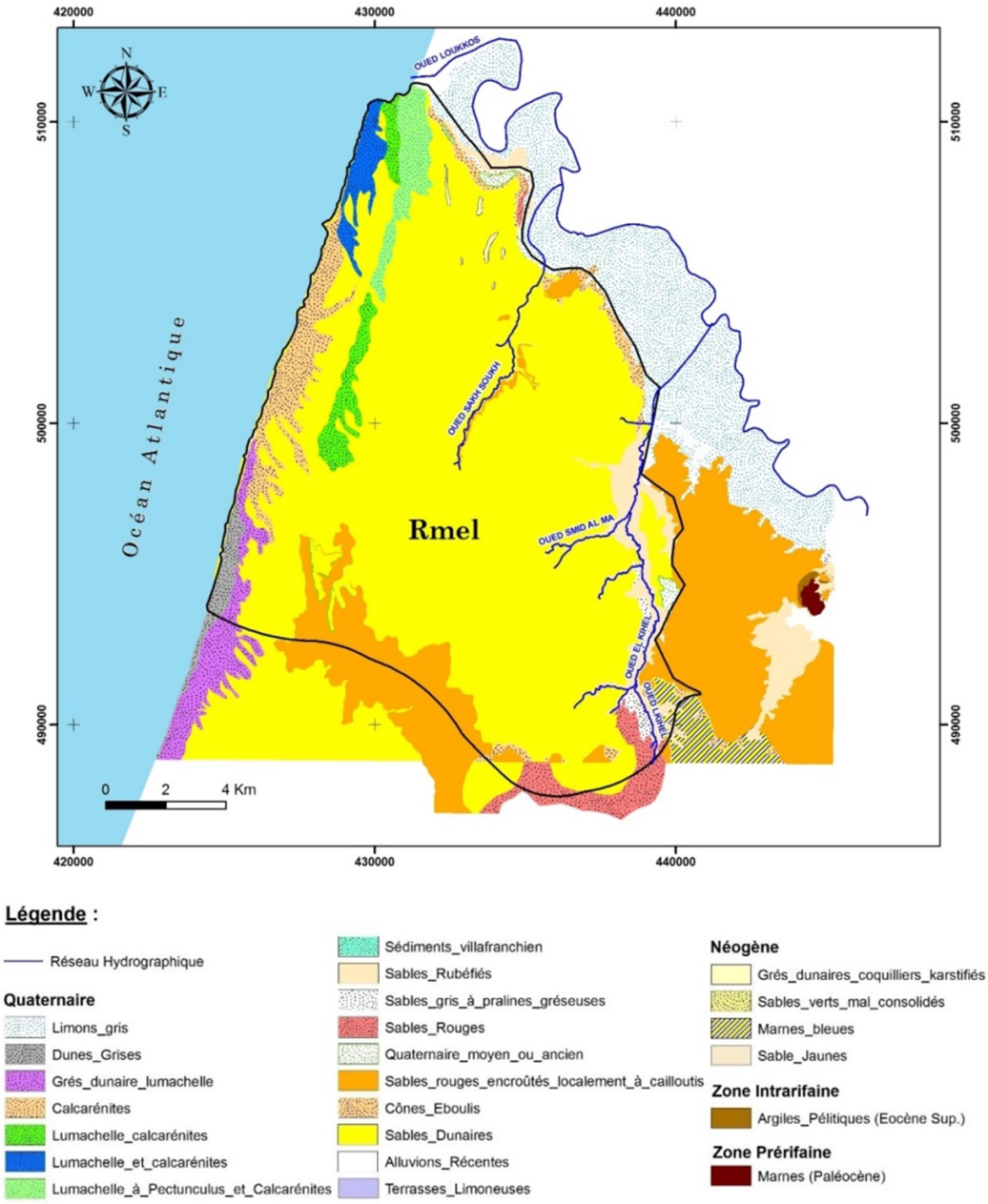


Figure 11 : Carte géologique de la zone de Rmel [106]

II. Identification des foyers de pollution de la nappe Rmel

Il est à rappeler qu'à l'échelle nationale, les nappes d'eau souterraine fortement minéralisées sont les nappes de Berrechid, Chaouia côtière, Beni Amir et Tafilalt. Par ailleurs, des teneurs élevées en nitrates ont été enregistrées au niveau des nappes de Temara, Meskala-Kourimate, Berrechid, Chaouia et celle de Rmel [107].

Vu la croissance démographique qu'a connu la région de Larache et l'intensification des rejets générés par les différentes activités humaines ; les ressources hydriques ont souffert d'une dégradation très importante de leur qualité. Pour évaluer le degré de contamination des ressources en eau de la nappe et identifier les zones à risque, il est nécessaire d'identifier les foyers de pollution et de caractériser les flux polluants. Dans la bibliographie, nous avons trouvé trois grands types de pollutions au niveau de la nappe Rmel :

- Pollution domestique (urbaine et rurale) ;
- Pollution industrielle ;
- Pollution agricole.

Tableau 4 : Foyers de pollution dans l'aquifère de Rmel

Catégorie	Foyers de contamination
Pollution domestique (urbaine et rurale)	- Eaux usées - Décharges publiques (déchets solides)
Pollution industrielle	- Rejets industriels de conserverie - Sucrerie
Pollution agricole	- Engrais, pesticides, …

II.1 Pollution domestique

Des enquêtes sont réalisées dans la zone d'étude (périmètre de la nappe R'mel) pour collecter l'ensemble des données et informations permettant d'évaluer cette pollution. Les résultats de l'enquête ont permis de cerner la situation d'alimentation en eau potable, la situation d'assainissement liquide (et solide) ainsi que le taux de raccordement et le niveau d'épuration.

Le tableau 5 ci-dessous illustre la situation d'alimentation en eau potable et assainissement liquide dans la zone R'mel.

La pollution domestique dans la nappe Rmel concerne une zone urbaine (une partie de la municipalité de Larache et centre de Laaouamra) et une zone rurale (les communes rurales de Laaoumra et Zouada). En effet, les localités rurales ne disposant pas de réseau d'assainissement rejettent les eaux usées domestiques dans le milieu naturel. Le système d'assainissement adapté est le système individuel. Chaque habitat est doté d'une latrine et d'un puits perdu.

Tableau 5 : Situation de l'AEP et de l'assainissement liquide dans la zone Rmel [105]

Province	Cercle	Commune / Municipalité	Douar	Type d'assainissement par douar	Taux de raccordement à l'assainissement au niveau de la zone d'étude (%)			Taux de branchement AEP (%)	Type de Branchement AEP		
					Réseau (%)	Fosse (%)	Puits/Autre (%)		Borne Individuelle	Borne Fontaine	Autre
LARACHE	LOUKKOS	LAAOUAMRA	Laaouamra (Centre)	Réseau collectif	4,16	0,00	95,83	100,00	X		
			Oulad Hammou Smid lma	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Mouaraa Tayra	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Zlaoula	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Oulad Laghmari	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Bargha	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Oulad Skhar	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Laaouamra Rmel	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Coop Boujdour								
			Lahraksa	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Laghouazi	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Lahchaycha	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Rhamna	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Lahyayda	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Laghdir Riah	Individuel				0,00		X	
			Lahsasna	Individuel				0,00		X	
			Oulad Hammou El Ghaba	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Coop El Hagounia								
			Dhiria	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Boucharen	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Laadara	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Lahyayda - Coop Al Qods	Individuel				0,00		X	
			Lahyayda - Lahouala	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Coop Mgala	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Rhamna - Sakia Lhamra	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Coop Dakhla	Individuel				0,00			Puits Individuel

Province	Cercle	Commune / Municipalité	Douar	Type d'assainissement par douar	Taux de raccordement à l'assainissement au niveau de la zone d'étude (%)			Taux de branchement AEP (%)	Type de Branchement AEP		
					Réseau (%)	Fosse (%)	Puits/Autre (%)		Borne Individuelle	Borne Fontaine	Autre
			Coop Lwarqziz								
			Coop Lwafa								
		ZOUADA	Diyab	Individuel	0,00	0,00	100,00	0,00			Puits Individuel
			Lamraouna	Individuel				100,00	X		
			Oulad Rafaa	Individuel				40,23	X		
			Labrakta	Individuel				0,00			Puits Individuel
			Oulad Lmamoun	Individuel				100,00	X		
			Oulad Bourbiaa	Individuel				100,00	X		
			Lmoujahidine	Individuel				0,00			Puits Individuel
	LARACHE	Municipalité LARACHE		Réseau collectif	92,00			100	X		

II.2 Déchets Solides

L'activité humaine génère des résidus solides très chargés en contaminants. Ces résidus sans traitement sont à l'origine des lixiviats qui représentent une source de contamination considérable pour les ressources hydriques. La ville de Larache dispose d'une seule décharge non contrôlée d'une superficie de 4 ha, située au Nord-Ouest de l'aquifère de Rmel, à 5km de la ville de Larache et qui fonctionne depuis 1988. Cette décharge est édifiée sur un sol sableux et perméable et sans aucun conditionnement ni planification. La quantité et la nature des rejets sont variables. Les rejets domestiques présentent généralement un caractère diffus du à son épandage sur des grandes superficies. La qualité physico-chimique des lixiviats générés par ces rejets présente souvent de fortes concentrations en calcium, chlorures, nitrates, fer et cadmium entre autres [108]. Une enquête de terrain réalisée auprès des autorités et services concernés a permis de collecter toutes les informations pour évaluer les quantités des déchets produites et collectées au niveau de l'aire de l'étude ainsi que les volumes des lixiviats. Pour la partie rurale de la nappe, des dépôts sauvages sont constatés avec une répartition sans aucune logique.

Le tableau ci-après, donne un aperçu sur les taux de production, collecte et traitement des déchets ménagers au niveau de la zone Rmel.

Tableau 6 : Déchets solides au niveau de la zone Rmel (Taux de production, collecte et traitement) [109]

Province	Cercle	Commune / Municipalité	Douar	Déchets solides		
				Production Kg/hab/j	Taux de collecte %	Traitement
LARACHE	LOUKKOS	LAAOUAMRA	Laaouamra (Centre)	0,16	26	Dépôts sauvages
			Oulad Hammou Smid lma			
			Mouaraa Tayra			
			Zlaoula			
			Oulad Laghmari			
			Bargha			
			Oulad Skhar			
			Laaouamra Rmel			
			Coop Boujdour			
			Lahraksa			
			Laghouazi			
			Lahchaycha			
			Rhamna			
			Lahyayda			
			Laghdir Riah			
			Lahsasna			
			Oulad Hammou El Ghaba			
			Coop El Hagounia			
			Dhiria			

Province	Cercle	Commune / Municipalité	Douar	Déchets solides		
				Production Kg/hab/j	Taux de collecte %	Traitement
			Boucharen			
			Laadara			
			Lahyayda - Coop Al Qods			
			Lahyayda - Lahouala			
			Coop Mgala			
			Rhamna - Sakia Lhamra			
			Coop Dakhla			
			Coop Lwarqziz			
			Coop Lwafa			
		ZOUADA	Diyab	0,1	10	Dépôts sauvages
			Lamraouna			
			Oulad Rafaa			
			Labrakta			
			Oulad Lmamoun			
			Oulad Bourbiaa			
			Lmoujahidine			
	LARACHE	Municipalité LARACHE		0,69	66	Décharge sauvage

II.3 Pollution industrielle

L'industrie joue un rôle important dans l'économie de la région par son apport à l'emploi, l'investissement et l'exportation. Les principales unités industrielles sont localisées à proximité des villes de Larache et Ksar Kébir. En absence d'une législation qui organise les effluant industriels, les rejets sans traitement préalable sont jetés directement dans le milieu naturel et provoquent des graves conséquences sur les ressources hydriques. Généralement, les systèmes d'épuration des rejets industriels dans la région n'accompagnent pas l'évolution de l'activité.

Par ailleurs, la grande partie de la charge polluante industrielle au niveau de la nappe Rmel peut provenir essentiellement de sucrerie (Sunabel), des unités de conditionnement des légumes et fruits et des conserveries de poissons. Ces unités s'alimentent à partir de forages ou puits et sont toutes situées dans la commune de Laouamra au niveau de la province de Larache.

II.4 Pollution agricole

L'agriculture c'est l'un des secteurs les plus déterminants dans la vie économique du Maroc est particulièrement dans le bassin de Loukkos. Cette zone profite d'une situation géographique privilégiée et de ressources en eau et en sol considérables qui ont favorisé un développement agricole et agro-industriel remarquable.

Le périmètre du Loukkos, bien qu'il ne représente que 1.5 % de la superficie agricole utile nationale, contribue au niveau national, à hauteur de 15% de la production sucrière, 8% à la

production de produits laitiers, 6% de la production de viande, 2% à celle des céréales et 10% à celle du miel (ORMVAL) [110].

Les superficies agricoles couvrent environ 40 000 ha dans le Loukkos. Les cultures pratiquées dans ces périmètres sont dominées par les fruits rouges, les céréales et les cultures sucrières à l'intérieur des périmètres du Loukkos. Ces cultures emploient des quantités importantes d'engrais azotés et des pesticides qui risquent de contaminer les ressources en eau par voie de lessivage et de ruissellement.

L'intensification culturale au niveau des secteurs irrigués dans le périmètre du Loukkos et particulièrement dans la plaine de Rmel à vocation maraîchère, pose le problème de la pollution diffuse, où la conjonction de plusieurs facteurs (climat, type de sol, profondeur de la nappe, qualité d'eau d'irrigation, intensité d'application des engrais et produits phytosanitaires) concourent à la dégradation de la qualité des eaux.

Cette dégradation se manifesterait généralement, et à titre non limitatif, par :

- Le risque de pollution nitrique des eaux souterraines suite à l'emploi, parfois non raisonné d'engrais azotés;
- Le risque de salinisation des eaux souterraines.

Ces facteurs associés aux effets des rejets des unités agro-industrielles et urbaines et à des périodes de sécheresses prolongées, entraînent à moyen terme la dégradation de l'environnement, qui se manifesterait par :

- Le risque de la dégradation de la qualité des eaux superficielles ;
- L'eutrophisation des canaux d'irrigation ;
- Le risque de dégradation de la biodiversité des zones humides.

III. Qualité des eaux de la nappe Rmel

III.1 Propriétés physico-chimique des eaux de la nappe Rmel

Afin d'évaluer l'effet des sources de pollution cités précédemment sur la nappe phréatique R'mel, il est indispensable de déterminer la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de cette nappe. Dans ce contexte nous nous sommes inspirés des résultats trouvées par le bureau d'études Conseil Ingénierie et Développement (CID) lors d'une étude réalisée en 2014 au profil de l'Agence de Bassin Hydraulique de Loukkos (ABHL) [111].

L'analyse a concerné les paramètres suivants : pH, Température (T°C), Conductivité électrique (Cond µs/cm), Chlorures (Cl^- mg/l), Ammonium (NH_4^+ mg/l), Nitrates (NO_3^- mg/l), Matières oxydables (MO mg/l) et Coliformes Fécaux (CF/100 ml).

Le tableau (9) ci-après présente la liste des 25 points d'eau de contrôle avec leurs coordonnées Lambert.

Tableau 7 : listes des points d'eau de contrôle [111]

N°	Point d'eau	X (m)	Y (m)
1	L4 –KSIRISI – ENTREE DE LARACHE	438 210	511 075
2	78/3	438 025	502 050
3	1383/3	435 150	503 280
4	L3 – DOUAR OULAD D'OUMRA	432 830	501 080
5	1326/3	435 730	496 020
6	1955/3	432 800	495 300
7	L2 – DOUAR OULAD EL GHABA	434 500	499 200
8	1379/3	431 350	503 000
9	1415/3	433 750	499 990
10	LARACHE - FORAGE MARJANE	432 210	507 200
11	1536/3	427 520	502 200
12	1965/3 - PUITS JELOUTE	428 660	498 030
13	1964/3	428 150	497 750
14	608/3	427 800	493 770
15	1365/3	432 600	497 750
16	1580/3	432 630	493 030
17	1432/3	432 200	499 500
18	1095/3	438 990	497 220
19	83/3	436 775	500 175
20	76/3	439 250	499 275
21	FORAGE DECHARGE DE LARACHE	340 250	508 150
22	514/3	430 800	506 425
23	1370/3	432 550	507 120
24	1963/3	428 900	505 700
25	419/3	432 350	504 075

Tableau 8 : Résultats des analyses des différents points de la nappe Rmel [111]

Point de contrôle	pH	T (eau)	T (air)	Conductivité	Chlorures	Nitrates	MO	NH4	Coliformes Fécaux	Qualité globale
		°C	°C	µS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	NMIS09308-1	
L4	7,44	23.5	28.8	1100	124	1	0,28	0,496	<1 UFC / 100 ml	
78/3	6.98	21.6	28.6	1140	141	8	0,73	0,258	15 UFC / 100 ml	
1383/3	7,08	22.6	27.8	1160	139	6	0,34	0,222	2 UFC / 100 ml	
L3	7,41	21.6	27.7	1010	83	74	0,19	0,310	$1,4.\ 10^2$ UFC / 100 ml	
1326/3	6.94	23.2	28.0	1900	146	139	0,46	0,111	10 UFC / 100 ml	
1955/3	7,02	23.6	27.8	1980	151	145	0,29	0,151	-	
L2	6.98	22.4	28.0	2210	249	186	0,94	0,250	$1,2.\ 10^2$ UFC / 100 ml	
1379/3	6.98	21.8	27.8	717	82	99	0,24	0,077	<1 UFC / 100 ml	
1415/3	6.92	21.8	25.7	1100	94	88	0,29	0,290	<1UFC/100ml	
LARACHE- FORAGE MARJANE	7.44	21.6	27.0	636	58	34	0,80	0,079	<1UFC/100ml	
1536/3	7.20	22.7	27.7	1230	109	103	0,95	0,044	10^2 UFC / 100 ml	
1965/3	7.42	20.4	27.0	1240	109	95	0,55	0,044	$2,5.10^3$UFC/ 100ml	
1964/3	7.18	21.0	26.0	920	70	68	0,41	0,056	8 UFC / 100 ml	
608/3	6.92	22.0	26.7	811	52	44	0,14	0,050	50 UFC / 100 ml	
1365/3	7.06	22.9	26.3	1430	104	103	0,40	3,073	$1,2.\ 10^2$ UFC / 100 ml	
1580/3	7.16	22.5	26.1	1460	104	148	0,84	0,149	<1 UFC / 100 ml	
1432/3	7.16	20.5	25.4	1420	109	113	0,29	0,177	$1,4.\ 10^2$ UFC / 100 ml	
1095/3	7.02	23.0	25.2	331	21	11	0,39	0,389	**10^2UFC/100ml**	
83/3	7.34	21.6	25.3	309	21	15	0,29	0,048	$2,5.\ 10^4$ UFC / 100 ml	
76/3	6.72	21.5	25.3	593	38	0	0,27	0,026	$3,6.\ 10^3$ UFC / 100 ml	
FORAGE AMONT DE LA DECHARGE DE LARACHE	7.02	20.8	25.2	1010	84	114	0,13	0,022	<1UFC/100ml	
514/3	7.16	20.5	26.7	980	55	90	0,19	0,079	<1UFC/100ml	
1370/3	6.89	20.2	26.2	1340	143	55	0,36	0,056	<1UFC/100ml	
1963/3	7.06	22.5	26.1	1210	111	108	1,02	0,131	$3,2.\ 10^3$ UFC / 100 ml	
419/3	7.12	23.3	25.4	629	58	38	0,61	0,165	<1 UFC / 100 ml	

	Excellente	**Selon les normes**
	Bonne	**OMS et NM Loi 10.95**
	Moyenne	
	Mauvaise	
	Très mauvaise	

III.2 Interprétations et conclusions

D'après le tableau 10, en adoptant les données analytiques des différents points d'eau considérés ; on peut conclure que la qualité des eaux dans la nappe de Rmel est majoritairement de mauvaise qualité, puisque 65% des points de contrôle montrent une médiocre à mauvaise qualité due principalement à la teneur en nitrates objet de cette étude :

- La plaine de Rmel est un terrain sableux propice à la pratique de l'agriculture qui a besoin d'eau et d'azote pour augmenter ses rendements. Par ailleurs, la pollution des aquifères du bassin de LOUKKOS (surtout la nappe de Rmel) par les nitrates est généralement d'origine agricole. Elle résulte de l'application d'engrais sur tout son territoire. C'est une pollution diffuse, non localisée et donc difficilement identifiable et quantifiable. La plaine de Rmel est un véritable site de contamination par les nitrates des eaux souterraines. Les cultures industrielles y sont particulièrement développées ; elles reçoivent des apports importants de fertilisants industriels azotés.
- Les nitrates en excès sur les sols sont principalement entraînés en profondeur par les pluies hivernales. En fonction de la nature du sous-sol, il met en moyenne 10 à 20 ans pour atteindre une nappe à 20 m de profondeur [112]. Ce qui montre que le problème est plus ancien qu'on le croit.
- Malgré qu'elle puisse avoir une apparence claire et limpide et n'avoir aucune odeur ou saveur particulière, l'eau captée à partir de nappes peut contenir des éléments pouvant avoir des effets indésirables sur la santé, par exemple des microorganismes pathogènes (bactéries, virus ou protozoaires). Les bactéries proviennent essentiellement des matières fécales produites par les humains et les animaux.
- L'eau souterraine, qui est généralement de meilleure qualité que l'eau de surface (lac, rivière) grâce à la capacité filtrante du sol, peut être vulnérable à la contamination et des précautions doivent être prises pour assurer en tout temps un approvisionnement en eau de bonne qualité.
- Le risque potentiel de contamination de la nappe de Rmel par les différents foyers de pollution n'est pas négligeable. En effet, la texture sableuse des sols et l'importance de la recharge de la nappe par les précipitations et par le retour des eaux d'irrigation sont autant de facteurs qui favorisent le transfert de cette pollution vers la nappe, à partir de la surface

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

Introduction

Ce chapitre présente les techniques utilisées pour la caractérisation des adsorbants investigués. Ainsi, les méthodes et expériences mises en place afin d'étudier le phénomène d'adsorption des ions nitrates sur ces matériaux. Trois matériaux argileux sont utilisés à l'état brut sans aucun traitement préalable. Deux proviennent de la région Nord-Est du Maroc : Un de couleur verdâtre appelé par la suite « Matériau A_1 » et l'autre de couleur blanchâtre « Matériau A_3 », le troisième est d'origine, région Chaouia Ourdigha, de couleur blanchâtre nommé « Matériau A_2 ». Ces trois matériaux ont subi plusieurs caractérisations physico-chimiques : analyse par spectrométrie fluorescence X, analyse par diffraction des rayons X, analyse par spectrométrie infra-rouge à transformer de fourrier, analyse par microscopie à balayage, analyse granulométrique et mesure de la surface spécifique, afin de connaitre les compositions chimique et la structure cristalline de l'adsorbant étudié.

I. Caractérisation de l'adsorbant

La caractérisation de l'adsorbant est une étape très importante, permet de comprendre les phénomènes de rétention et de transfert des polluants de la phase liquide vers une phase solide (adsorption). La connaissance des compositions de l'adsorbant explique leur comportement vis-à-vis l'adsorbat étudié. En effet, diverses méthodes physicochimiques ont été employées dans le but d'assurer une caractérisation plus fine de l'adsorbant étudié.

I.1 Analyse par spectrométrie fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. C'est une technique d'analyse élémentaire non destructive de l'échantillon qui permet de qualifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, pierres...). Les analyses ont été effectuées au service d'analyse de la cimenterie au Laboratoire de Lafarge-Holcim de Tétouan par un appareil (OXFORDMDX 1000).

I.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse a permis l'identification de la structure cristalline de l'adsorbant. La diffraction des rayons X des composés réduits en poudre, dits "diffraction X sur poudre" est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il

émet. De la valeur θ_{hkl} de chaque raie, on tire la distance inter-réticulaire de la famille de plans (hkl) correspondante (Relation de Bragg) [113]. L'appareil est équipé d'un détecteur à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Le porte-échantillon possède deux mouvements de rotation et un mouvement de translation. Le domaine angulaire balayé est compris entre 5 et 120° en 2Θ (angle d'incidence). Le temps de pose est de 20 min. La radiation Kα de cuivre de longueur d'onde 1,540598 A° utilisé, a été produit sous une tension de 40 KV et une intensité de 30 mA [114]. Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (23)$$

Où :

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,
λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm),
dhkl : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (Å),
θ : Angle de diffraction (°).

Le spectre de diffraction des rayons X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes :

- La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau,
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes).

Cette analyse est effectuée à la cité de l'innovation de Fès par un appareil DRX : X'PERT PRO de Panalytical.

I.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de réaliser l'analyse des fonctions chimiques présentes dans les adsorbants [115].

Le spectre électromagnétique est généralement divisé en diverses régions où l'on trouve les rayons γ, les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radiofréquences. La bande spectrale d'infrarouge IR est subdivisée en trois régions :

- Proche IR : 12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}

- Moyen IR : 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}
- Lointain IR : inférieur à 400 cm^{-1}

Cette analyse est réalisée à la cité de l'innovation de Fès au moyen d'un spectrophotomètre à transformée de fourrier de type VERTEX 70.

I.4 Mesure de la surface spécifique (BET)

C'est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la porosité et la surface des matériaux poudreux. La surface spécifique d'un matériau désigne sa superficie réelle par opposition à sa surface apparente. Elle représente la surface totale par unité de masse et est exprimée en m^2/g.
Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Brunauer, Emmett, et Teller en 1938 [116]. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température (77 kelvin), à partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit BET. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide [117].
L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{P}{[V(P-P_0)]} = \left[\frac{1}{(V_m C)}\right] + \left[\frac{(C-1)}{(V_m C)}\right] \times \frac{P}{P_0} \qquad (24)$$

Avec :

P : pression d'équilibre (KPa) ;
P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (KPa) ;
V : volume de la vapeur adsorbé par gramme de solide à la pression p (L) ;
Vm : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L).
C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié (sans dimension).

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche Vm. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation (25) :

$$S_{BET} = \frac{V_m \ N_a \ \sigma}{22.414} \qquad (25)$$

Avec :

SBET : surface totale de l'échantillon ($m^2.g^{-1}$) ;

$\mathcal{N}$a : nombre d'Avogadro (6,023.10^{23} mol^{-1}) ;
σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 °K (m^2) ;
Vm : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L).

La mesure de la surface spécifique a été réalisée au laboratoire de département Génie Civil et Environnemental, Mines de Douai, France, par un appareil AUTOSORB-1 system, utilise le principe de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

I.5 Analyse granulométrique par laser

L'analyse granulométrique désigne l'opération permettant de mesurer la taille des grains présents dans un échantillon selon leurs caractéristiques (poids, taille…) pour comprendre leur nature.
La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. C'est une technique de choix pour mesurer des objets dont la taille est comprise approximativement entre 100 nm et 1000 µm. Le granulométre laser permet de déterminer la distribution granulométrique d'objets dispersés au sens large (dispersion solide / air, solide / liquide ou liquide / liquide). En pratique elle permet de mesurer le diamètre en volume (Dv) de particules solides ou éventuellement de gouttelettes émulsionnées. La dispersion des échantillons est assurée par l'un des modules associés au banc laser, à savoir soit un module par voie liquide qui assure en continu l'agitation de l'émulsion ou de la suspension, soit le module par voie sèche qui permet la dispersion dans l'air de poudre sèche. Le mode de dispersion doit être adapté à la poudre à analyser afin de ne pas modifier la répartition granulométrique (en cassant les particules ou en provoquant leur agglomération) [118].
Les résultats peuvent être rendus sous forme de nombreux paramètres calculés. Le rapport d'analyse par défaut mentionne :

- L'ensemble de la distribution granulométrique, exprimée en volume (%) en fonction des classes de taille (Dv = diamètre d'une sphère équivalent à la particule) sur une échelle de 0.02 µm à 2000 µm
- Le Dv(10), Dv(50) et Dv(90) qui correspondent respectivement aux diamètres en dessous desquels se situe 10 ,50 et 90% du volume des particules.
- Le Dv[4,3] correspond au diamètre moyen en volume.
- Le span, défini comme [Dv(90) – Dv(10)] / Dv(50), donne une indication sur la largeur de la distribution granulométrique.
- L'uniformité est une déviation par rapport à la médiane, donne également une indication sur la largeur de la distribution granulométrique.

- La surface spécifique, qui n'est ici pas une réelle mesure, mais plutôt une extrapolation basée sur le diamètre moyen et sur la masse volumique.

Cette analyse a été effectuée au laboratoire de Département Génie Civil et Environnemental, Mines de Douai, France, par un granulométre laser de type Beckman Coulter LS 13 320 Particle Size Analyzer.

I.6 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon et crée, en réponse, des électrons secondaires qui seront détectés par l'appareil. La quantité d'électrons secondaires détectés est variable selon la planéité de de la surface d'objets, ce qui permet de construire des images de la topographie l'échantillon en trois dimensions [119].

Cette analyse est effectuée à la cité de l'innovation de Fès par un Microscope Electronique à Balayage environnemental équipé d'une sonde EDAX, modèle QUANTA 200. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un microscope de nouvelle génération qui permet de travailler avec des échantillons hydratés dans des conditions d'humidité relative allant de 0% à 100%.

II. Adsorption des ions nitrates

II.1 Dosage des ions nitrate par Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [120]. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

II.1.1 Principe de la loi de Beer Lamber

La loi de Beer-Lambert est une relation donnant la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent (généralement une solution mais peut aussi se faire sur des lames de verre). Cette loi signifié que si un faisceau de photon d'intensité initiale Io traverse une cuve de longueur l (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C ($mol.L^{-1}$), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme valeur :

$$I = I_0 . \exp(-klC) \quad (26)$$

k est appelé le coefficient molaire d'absorption.

Cette relation possède des domaines de validité. On peut dire qu'elle est vérifiée lorsque la solution est de concentration inférieure à 100 mmol.L^{-1} (C < 100 mmol.L^{-1}) [121].

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmission (T) souvent exprimée en pourcentage, telle que :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (27)$$

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad (28)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon . l . C \quad (29)$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,
I : intensité du faisceau émergeant de la solution,
ε : le coefficient d'absorbance en L.mol^{-1}. cm^{-1} ;
l : la longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve généralement 1 cm) ;
C: la concentration de la solution en mol.L^{-1}.

L'absorbance est proportionnelle à la concentration. La linéarité de la loi de Beer-Lambert est vérifié pour certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par le traçage de la courbe d'étalonnage A = f (C).

II.1.2 Protocole de dosage des ions nitrate

La solution synthétique de nitrate utilisée dans ce travail comme adsorbat est préparée à partir du nitrate de potassium anhydre (KNO_3). Le dosage des ions nitrate fait appel à des méthodes relativement complexes avec une grande probabilité de présence de constituants interférents, de ce fait, la détermination de la concentration des ions nitrates est délicate [122]. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode spectrométrique. En présence de salicylate de sodium, les nitrates

donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrométrique.

a-Mode opératoire

Dissoudre avec précaution l'hydroxyde de sodium dans 800 mL d'eau distillée ; ajouter 60 g de Tartrate double de Sodium et Potassium. Après dissolution et refroidissement, transvaser la solution dans une fiole jaugée, ajuster le volume à 1 litre. Conserver cette solution dans un flacon de polyéthylène. Ensuite, préparer une solution mère étalon de nitrate à 443 mg/L par la dissolution de 722 mg de nitrate potassium anhydre dans 1000 mL d'eau distillée. Puis effectuer des dilutions jusqu'à l'obtention d'une solution de concentration de 100mg/L en ion nitrate.

b- Courbe d'étalonnage

Dans six béchers de 80ml, préparé une série de solution dont les compositions ci-dessous :

Tableau 9 : Compositions des solutions pour l'établissement de la courbe d'étalonnage

N° du becher	0	1	2	3	4	5
Solution mère [100 mg/l]	0	0,5	1	1,5	2	2,5
Eau distillée	10	9,5	9	8,5	8	7,5
$[\mathbf{NO_3^-}]$ en (mg/L)	0	5	10	15	20	25

Attendre 5 minutes, puis évaporer à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 °C (ne pas surchauffer ni chauffer trop longtemps). Ajouter 1 mL de solution de salicylate de sodium, mélanger puis évaporer. Laisser refroidir. Reprendre le résidu par 1 mL d'acide sulfurique concentré ayant soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes, ajouter 15 mL d'eau déionisée puis 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium qui développe la couleur jaune. Effectuer les lectures au spectrophotomètre UV-visible dans une longueur d'onde de 415 nm. Soustraire des unités d'absorbance lues pour les étalons, la valeur relevée pour le témoin. Construire la courbe d'étalonnage [123].

Les analyses par spectroscopie UV-visible sont effectuées au sein du laboratoire d'analyse d'eau potable de la Régie Autonome de Distribution d'eau et d'Electricité de la ville de Larache (RADEEL) à l'aide d'un spectrophotomètre PhotoLab 6600 UV-VIS.

II.2 Capacité d'adsorption des ions nitrates

Le choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption exprimée généralement en mg polluant/g adsorbant, elle-même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total [124]. En effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber les nitrates. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant serait considéré plus efficace.

Pour étudier la capacité d'adsorption des ions nitrate sur les trois types des argiles étudiés, un volume de 20 mL de solution contenant une concentration des ions nitrate de 100 mg/L est mis en contact, avec une quantité de 0,4 g d'adsorbant dans un bécher de 80 mL, ce qui correspond à une charge initiale d'adsorbant de 20 g/L. Ensuite la solution légèrement agitée sur un agitateur magnétique (de type SI Analytics GmbH) de vitesse de 200 rpm à une température de 25°C et pendant un temps de contact optimal. Ensuite, on procède à la filtration de la solution sur une membrane filtrante de 0.45µm. la concentration des ions nitrates est mesuré par un spectrophomètre photolab 6600.

La concentration résiduelle de chaque échantillon, nous permis de déterminer la quantité des ions nitrate fixé par gramme d'adsorbant selon l'équation :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \qquad (30)$$

Où :

q_t: la quantité fixée de polluant en mg par gramme d'adsorbant, capacité d'adsorption,
C_o et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du polluant (mg/L),
V : le volume de la solution (L),
m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

On peut aussi évaluer la quantité adsorbé par le rendement d'adsorption donné par la relation :

$$R\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \qquad (31)$$

Où :

R (%) : le rendement d'adsorption,
C_o et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et à l'instant t des nitrates (mg/l).

III. Etude de l'équilibre et la cinétique d'adsorption des ions nitrates

III.1 Cinétique d'adsorption des ions nitrates

III.1.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Au but de la détermination de la cinétique d'adsorption, une solution de nitrate d'ammonium de concentration bien déterminée est met en contact avec une charge d'adsorbant de 20g/L, en variant le temps de contact t.

La courbe de la cinétique d'adsorption des ions nitrate est trouvé par le tracé de la capacité d'adsorption qt en fonction du temps t, selon l'équation (20) du modèle de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) précité dans le chapitre I :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \qquad (20)$$

III.1.2 Modèle de pseudo-second ordre

On utilisant les mêmes conditions d'expériences du pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre est vérifié en traçant t/q_t en fonction du temps t selon l'équation (22) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (22)$$

III.2 Isothermes d'adsorption des ions nitrates

III.2.1 Modèle de FREUNDLICH

Au but de la détermination des constantes de modèle de Freundlich, une solution de nitrate d'ammonium de concentration bien déterminée est met en contact avec une charge d'adsorbant de 20g/L pendant un temps de contact de 120 minutes et à une température de 25°C.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation (précité dans le chapitre I) :

$$\log qe = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (11)$$

K_f et n sont obtenues on traçons log (qe) = f (log Ce), la courbe est une droite de pente (1/n) et d'ordonnée à l'origine (log K_f).

III.2.2 Modèle de LANGMUIR

Le modèle de Langmuir est vérifié en traçant la droite (Ce/q) = f (Ce), de la forme linéaire de l'équation de Langmuir (équation 13), on détermine la valeur de la capacité maximale de la monocouche qm et le paramètre de Langmuir b.

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{q_m.b} + \frac{Ce}{q_m} \qquad (13)$$

IV. Etude de l'effet des paramètres opératoires sur l'adsorption des ions nitrate

IV.1 Tests d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été effectués en mode batch dans des béchers contenant 20 mL de la solution à traiter, montés sur une plateforme agitatrice thermo-régulée. Une solution de nitrate de potassium (KNO_3) a été utilisée comme source d'ions nitrate dans les conditions de travail suivantes : la concentration initiale en NO_3^- varie de 50 à 200 mg/L, la charge en adsorbant varie de 5 à 40 g/L, la température constante de 25°C et le pH de 2 à 9, avec un temps de contact optimal déterminé à 120 min et une vitesse d'agitation de 200 rpm. Enfin, les solutions ont été filtrées et le filtrat a été récupéré pour analyse. Les tests d'adsorption ont été dupliqués et analysés trois fois.

IV.2 Détermination de temps de contact optimal

La détermination du temps de contact optimal de l'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant étudié est fait par le suivi de la capacité d'adsorption qe (mg/g) en fonction du temps t (h), d'une solution des ions nitrate de concentration 100 mg/L sur une charge en adsorbant « A1 » de 20g/L. En cours de réaction, on a effectué des prélèvements sporadiques d'échantillons de solution de nitrate aux temps (t) = 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 et 300 minutes, sur lesquels, nous avons déterminé les concentrations résiduelles en ions nitrate, pour ensuite calculer les capacités d'adsorption correspondantes.

IV.3 Effet des caractéristiques de l'adsorbant

Afin d'étudier l'effet des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des argiles sur le processus d'adsorption des ions nitrate, nous avons utilisé les trois types d'argiles « A_1 », « A_2 » et « A_3 » de caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques différentes.

IV.4 Effet de la charge en adsorbant

L'effet de la charge en adsorbant sur la rétention des ions nitrate a été étudié pour les valeurs de 5, 10, 20, et 40 g/L d'adsorbant « A_1 » en gardant fixe les autres paramètres (temps de contact, température, vitesse d'agitation de 200 rpm, et la concentration initiale en nitrate est de 100 mg/L).

IV.5 Effet de la concentration initiale des ions nitrate

Pour l'évaluation de l'effet de la concentration initiale des ions nitrate sur le processus d'adsorption, des concentrations variables de l'ordre de 50,100, 150 et 200 mg/L de NO_3^- avec une charge en adsorbant de 20 g/L d'Argile « A_1 » à température ambiante sous agitation de 200 rpm pendant 120 min ont été utilisées.

IV.6 Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption des ions nitrate a été réalisée en variant le pH de 2 à 9 avec une concentration initiale en ions NO_3^- fixée à 100 mg/L et une charge en adsorbant « A_1 » de 20 g/L à la température ambiante. Le pH initial des solutions a été mesuré par un pH-mètre et ajusté aux valeurs désirées à l'aide des solutions de HCl et NaOH 0,01N.

IV.7 Effet de la granulométrie de l'adsorbant

L'effet de la granulométrie est étudié par l'utilisation de l'adsorbant « A1 » de granulométrie : $d<100\mu m$ et $200\mu m < d < 400\mu m$ et $d>400\mu m$.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques expérimentales utilisés pour la caractérisation physico-chimique et minéralogique des adsorbants investigués. Les méthodes et expériences mises en place pour l'étude de l'équilibre et la cinétique d'adsorption des ions nitrates. Ainsi que, la détermination de l'effet des paramètres : temps de contact, concentration initiale des ions nitrates, pH, charge et granulométrie de l'adsorbant sur le phénomène d'adsorption.

CHAPITRE IV

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES DES MATERIAUX

Introduction

Ce chapitre présent les résultats des caractérisations physico-chimiques et minéralogiques des adsorbants utilisés, par les méthodes : la spectrométrie fluorescence X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la granulométrique, la surface spécifique et la microscopie électronique à balayage. L'objectif est de connaître les compositions chimiques et la structure minéralogique des argiles étudiées, afin d'évaluer leurs effets sur le processus d'adsorption des ions nitrate. Nous avons procédé à la caractérisation des trois types de matériaux susmentionnés: « Matériau A_1 », «Matériau A_2 » et « Matériau A_3 ».

I. Caractérisation des matériaux argileux

I.1 Analyse chimique par la spectrométrie fluorescence X

L'analyse des compositions chimique des matériaux argileux étudiées par la méthode de spectrométrie fluorescence X, nous a permis de déterminer les constituants des matériaux argileux en oxydes dont les teneurs sont évaluées en termes de pourcentage massique. Le Tableau (10) montre les résultats d'analyse de la composition chimique des trois matériaux argileux étudiés.

Tableau 10: Compositions chimiques des matériaux « A_1 », « A_2 » et « A_3 » par la spectrophotométrie de fluorescence X

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O_3	Na_2O	PF=%CO_2
A_1	73,29	9,29	4,04	3,51	1,14	0,037	1,17	0,48	6,04
A_2	47,74	36,21	1,31	0,24	0,61	0,03	1,96	0	12,25
A_3	31,13	3,10	0,68	32,57	0,88	0,11	0,95	0,00	29,45

Les résultats obtenus par l'analyse chimique par la spectrométrie fluorescence X des matériaux argileux bruts montrent que, la silice et l'alumine sont les éléments majeurs dans les deux échantillons « Matériau A_1 » et « Matériau A_2 ». Les rapports massiques SiO_2/Al_2O_3 sont de 4.24 pour le matériau « A_1 » et 1.31 pour le matériau « A_2 ». Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre (Quartz) dans chaque échantillon. La valeur de perte au feu (PF) du matériau « A_2 » est de 12.25%. Cette valeur n'est pas très éloignée de celle de la kaolinite 13.9 % [125]. Pour le matériau « A_3 », le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 est égal à 10.04, la teneur en oxyde de calcium (32.57 %), cette forte teneur est due à la présence de carbonate de calcium $CaCO_3$, ce qui justifie un pourcentage élevé de perte au feu (29.45%).

Les résultats de la composition chimique obtenus de l'échantillon « A_3» se rapprochent à celle de l'argile illite de Dazkiri (Afyon/Turquie), étudiée par Duygu Ozdes et al [126]. Également la composition chimique du matériau « A_1 » de la région Nord-Est du Maroc est très proche à celle

de l'argile naturelle de Itajuba, (Minas Gerais/ Brazil) trouvée par Lidiany Mendonça Zacaroni et al [127] et celle de l'argile (A) de Tétouan, Maroc étudié par Yassine Bentahar et al [128]. Alors que la composition chimique de l'échantillon « A_2 » se rapproche de celle du Kaolinite étudiée en France par Omar Ajouyed et al [129].

I.2 Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse minéralogique des trois échantillons d'argile a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre X'PERT PRO de Panalytica, dans le but d'identifier les principaux minéraux argileux. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a une longueur d'onde de λ=0,154056 (Kα (Cu)).

La comparaison de ces différents diffractogrammes avec l'analyse élémentaire permet d'obtenir des informations sur la phase cristalline des matériaux argileux.

Le diffractogramme de l'échantillon « A_1 » (figure 12) montre que ce matériau est composé en majorité du Quartz avec des pics situés à 2θ-angles (°)=20.85, 26.77, 36.55, 39.47, 42.44, 45.77, 50.13, 59.94 et 68.33, cela confirme les résultats de l'analyse chimique par spectrométrie fluorescence X qui montre des proportions élevées de SiO_2 (Quartz). Ainsi, le diffractogramme monte une raie caractéristique de la Smectite située à 2θ =8.86°.

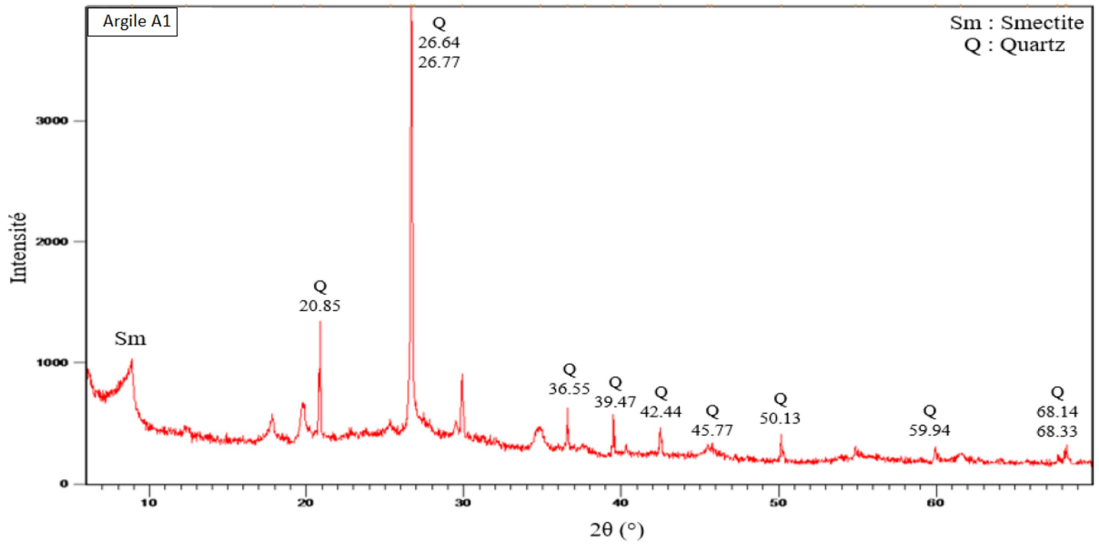


Figure 12: Spectre DRX du matériau « A_1 » de la région Nord-Est du Maroc

Le spectre DRX du matériau « A_2 » présenté sur la figure 13 révèle la présence des minéraux argileux et de phases cristallines sous forme d'Illite, Kaolinite, Quartz et de Lepidocrocite avec :

La kaolinite [$Si_2O_5Al_2(OH)_4$] dont les raies sont observées à :

- 2θ=12.35° ; d = 7.16 Å,
- 2θ =24.86° ; d = 3.58 Å,

- 2θ= 45.41° ; d = 1.99 Å
- 2θ=51.01° ; d = 1.79 Å.

L'illite ($K_{x+y}[(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(Al_{2-y}Fe^{II}_Y)(OH)_2]$ avec les raies à :

- 2θ=8.84° ; d = 10.00 Å
- 2θ=17.74° ; d = 4.99 Å.

Le quartz (SiO_2), raie à :

- 2θ=26.71° ; d = 3.33 Å.

La lepidocrocite [ɤ-FeO(OH)] dont la raie est à :

- 2θ =37.69° ; d = 2.38 Å.

Le diffractogramme de rayons X montre que la fraction argileuse est constituée majoritairement de kaolinite. L'illite, le quartz et la lepidocrocite sont dans de faibles proportions.

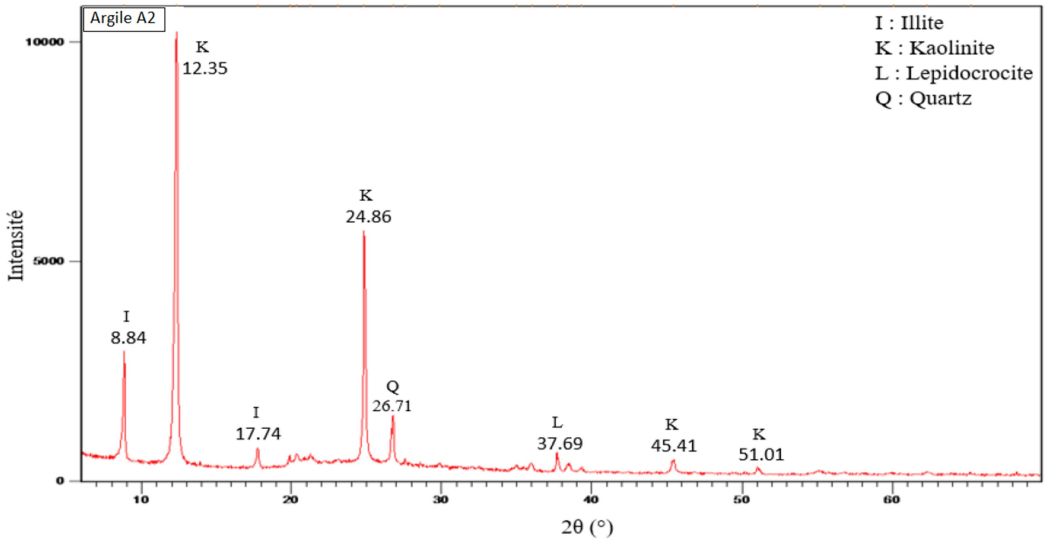


Figure 13 : Spectre DRX du matériau « Argile A2 » de la région Chaouia-Ouardigha du Maroc

Le dépouillement de diffractogramme obtenu pour l'échantillon « A_3 » (Figure 14) montre que ce matériau est constitué du quartz (SiO_2) et de la calcite (CaCO3) conformément à l'analyse chimique par fluorescence X, ainsi qu'une très faible teneur en autre minéraux argileux.

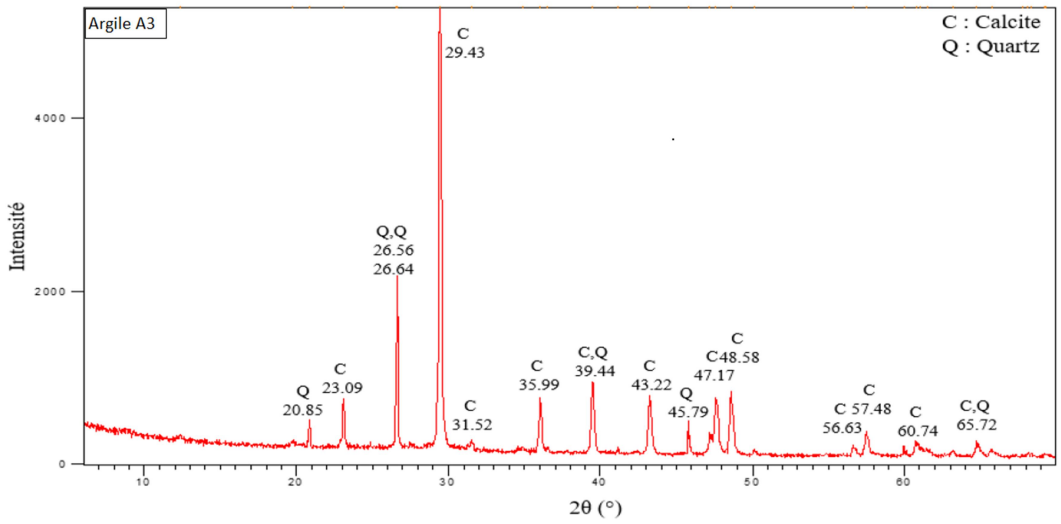


Figure 14 : Spectre DRX du matériau « A_3 » de la région Nord-Est du Maroc

I.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie IR permet d'identifier des bandes d'absorption correspondant aux différentes vibrations des liaisons caractéristiques des phases déjà détectées par DRX :

1- Le spectre IRTF du matériau « A_1 » (figure 15) a montré plusieurs bandes d'absorption :

- Le pic à 3606 cm^{-1} attribué à la bande de vibration du groupe hydroxyle ;
- Les bandes larges situées à 3397 et 1636 cm^{-1} sont attribuables à la déformation axiale et angulaire des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [130] ;
- Les bandes centrées à 797 et 1442 cm^{-1} correspondent à l'étirement des vibrations de Si-O dans SiO_2 et de CO_3 respectivement ;
- La bande à 508 cm^{-1} est probablement attribuée aux vibrations des liaisons Si-O-Si du quartz ;
- Les bandes de vibration situent à 692 et 909 cm^{-1} sont assignées aux déformations de Si-O-Al et Al-OH, respectivement.

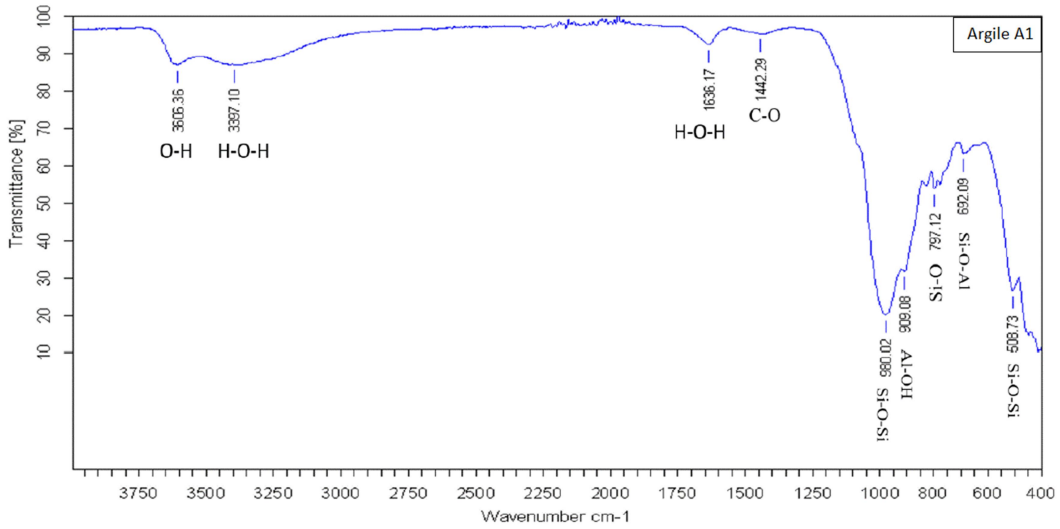


Figure 15 : Spectre IR à transformer de Fourier du matériau « A_1 » de la région Nord-Est du Maroc

2- L'examen du spectre IR du matériau « A_2 » (Figure 16), font apparaître des bandes d'absorption et selon les données bibliographiques [131-132], on peut tirer les interprétations suivantes :

- Les bandes à 3686 et 3619 cm^{-1} sont attribuables à la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles ;
- La bande à 1114 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison Si-O ;
- Les bandes à 997 et 1024 cm^{-1} sont respectivement attribuables aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques de la liaison Si-O-Si ;
- La vibration à 909 cm^{-1}est attribuable à la déformation de la liaison Al-OH ;
- Les bandes à 788 et 749 cm^{-1} correspondent aux différents modes de vibration de la liaison Si-O-Al_{IV} (où Al est tétra-coordonné) ;
- La bande à 642 cm^{-1} est attribuable à la vibration de la liaison Si-O-Si ;
- Les vibrations à 523 et à 455 cm^{-1} attribuables respectivement aux déformations des liaisons Si-O-Al_{VI} (où Al est hexa-coordonné) et Si-O-Si.

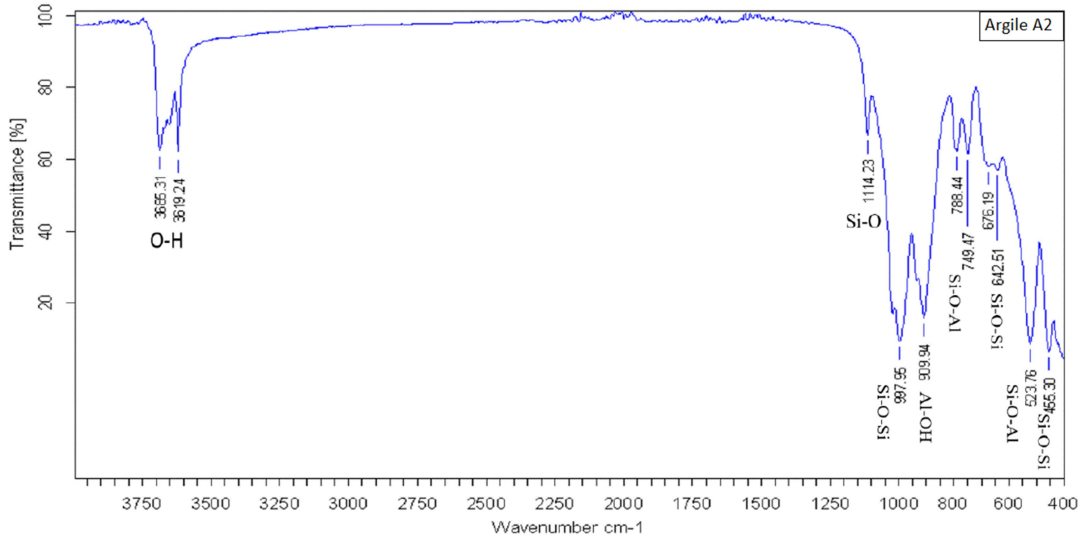


Figure 16 : Spectre IR à transformer de Fourier du matériau « A_2 » de la région Chaouia-Ouardigha du Maroc

3- Le spectre IR du matériau « A_3 » (figure 17) a montré :

- Deux bandes de vibration d'élongation C-O intenses et bien résolus à (1405 cm^{-1}, 871 cm^{-1}) et une bande C-O moins intense à 712 cm^{-1} caractéristiques de la calcite.
- Le quartz observé en DRX est traduit par l'épaulement observé à 1010 cm^{-1} (vibrations d'élongation de Si-O) et par la bande à 469 cm^{-1} attribuée à vibration d'élongation de Si-O-Si.

Les valeurs des positions de bandes d'absorption sont en bon agrément avec celles rapportées de la littérature [133-134].

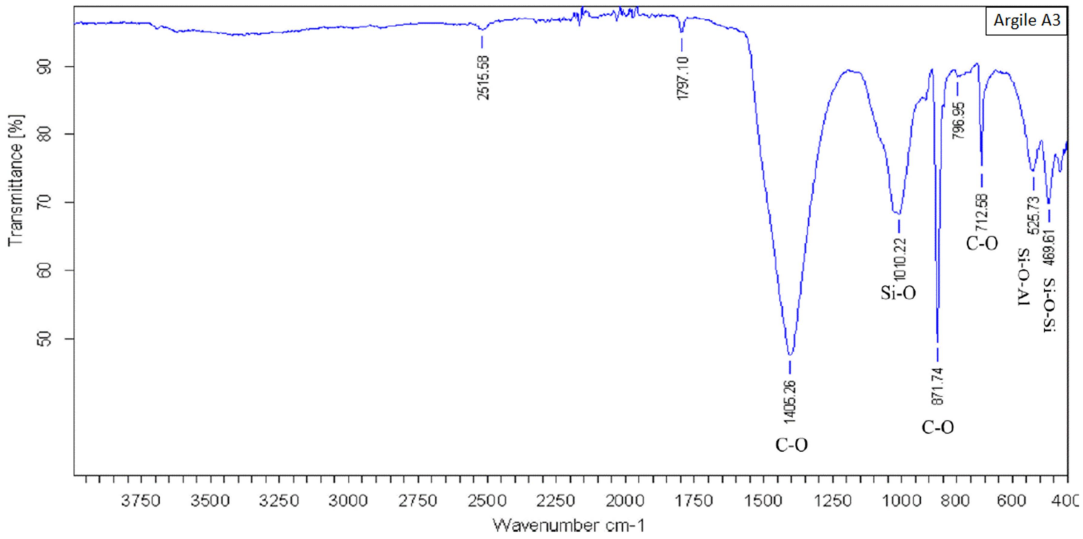


Figure 17 : Spectre IR à transformer de Fourier du matériau « A_3 » de la région Nord-Est du Maroc

Le tableau ci-dessous présente les résultats d'analyse infrarouge par transformée de Fourier pour les trois matériaux argileux.

Tableau 11 : Les différentes bandes de vibration par IRTF des matériaux étudiés « A1 », « A2 » et « A3 »

Adsorbant	Bandes de vibration en cm^{-1}	Attribution
Matériau A_1	3606	Vibration du groupe hydroxyle
	3397-1636	Déformation axiale et angulaire des molécules d'eau
	1442	Étirement des vibrations CO_3
	909	Déformations de Al-OH
	797	Étirement des vibrations de Si-O
	692	Déformations de Si-O-Al
	508	Vibrations des liaisons Si-O-Si
Matériau A_2	3686-3619	Vibration de la liaison O-H
	1114	Vibration de la liaison Si-O
	1024	Vibrations d'élongations asymétriques de la liaison Si-O-Si
	997	Vibrations d'élongations symétriques de la liaison Si-O-Si
	909	Déformation de la liaison Al-OH
	788-749	Différents modes de vibration de la liaison Si-O-Al_{IV}
	642	Vibration de la liaison Si-O-Si
	523	Déformations des liaisons Si-O-Al_{VI}
	455	Déformations des liaisons Si-O-Si
Matériau A_3	1405-871-712	Vibration d'élongation C-O
	1010	Vibrations d'élongation de Si-O
	469	Vibration d'élongation de Si-O-Si

I.4 Mesure de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes, car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires [135] (exprimée en m^2/g).

La surface spécifique et le volume de pores total des argiles locales utilisées sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Surface spécifique et de volume de pores total des argiles étudiées

L'échantillon	L'origine	La surface spécifique en m^2/g	Volume des pores total en cm^3/g
A1	Nord-Est	38	8.74
A2	Chouia-Ouardigha	8	1.91
A3	Nord-Est	11	2.55

D'après les résultats du tableau 12, nous remarquons que la valeur de la surface spécifique du matériau « A_1 » (38 m^2/g) est largement supérieure à celle des autres échantillons « A_2 » et « A_3 ». La surface spécifique du matériau « A_1 » est très proches par rapport aux valeurs citées par plusieurs auteurs ayant travaillé sur des matériaux argileux de diverses origines : A.P Mognolli et al. [136] ont trouvé une surface spécifique de l'ordre de 34 m^2/g pour la montmorillonite purifiée d'Argentine. Gaboriau a trouvé une valeur de 39 m^2/g, pour une montmorillonite de Wyoming-Ca [137]. Kuila et al ont trouvé pour la Smectite une valeur de 31.13 m^2/g [138].

I.5 Analyse granulométrique par laser

Les courbes d'analyse granulométrique présentées dans les figures 18, 19 et 20 permettent de déterminer les différentes distributions granulométriques des matériaux « A_1 », « A_2 » et « A_3 » respectivement.

Les résultats présentées dans le tableau (13), indiques les valeurs de diamètre maximum correspondant aux volumes cumulés de : 10% (D_{10}), 50% (D_{50}) et 90% (D_{90}) du volume total des particules.

Le paramètre D_{90} pour le matériau « A_1 » est de 110.1 µm cela indique que 90% des particules d'argile ont un diamètre (en volume) inférieur à 110.1 µm. Alors que pour le matériau « A_2 » et « A_3 » sont de l'ordre 32.91 µm et 268.7 µm respectivement.

Tableau 13: Caractéristiques de distributions granulométriques en volume cumulé des trois matériaux

L'échantillon	**L'origine**	**D10 (µm)**	**D50 (µm)**	**D90 (µm)**
A_1	Nord-Est	2.104	25.47	110.1
A_2	Chaouia-Ourdigha	1.335	8.360	32.91
A_3	Nord-Est	2.387	83.10	268.7

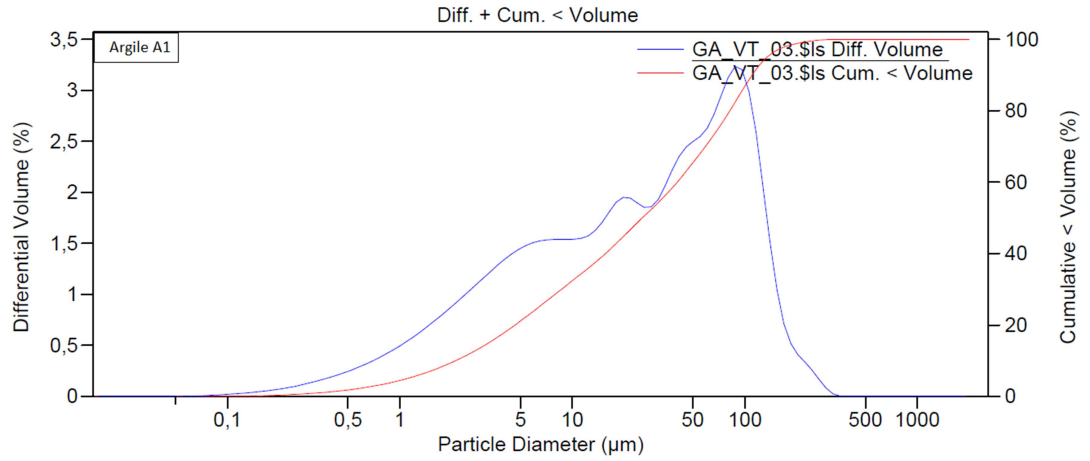


Figure 18 : Distribution granulométrique du matériau A_1

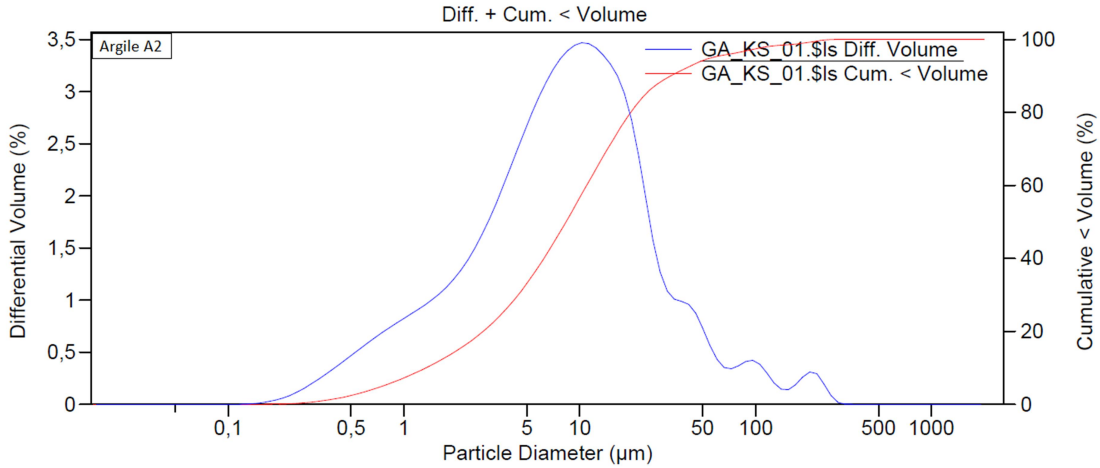


Figure 19 : Distribution granulométrique du matériau A_2

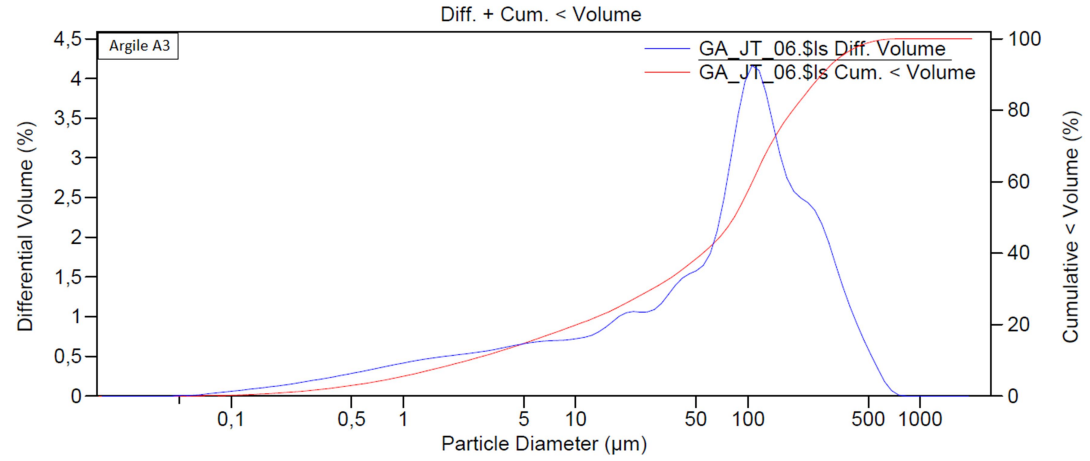


Figure 20 : Distribution granulométrique du matériau A_3

I.6 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage permet de caractériser les assemblages minéralogiques et d'observer la texture de l'échantillon argileux. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de chaque échantillon des matériaux « A_1 », « A_2 » et « A_3 » sont représentées successivement par les figures (21), (22) et (23) avec deux agrandissements 100 et 50µm.

1- Les images des échantillons « A_1 » et « A_2 », indique que les particules argileuses se présentent sous forme de plaquettes en forme des feuillets aux contours irréguliers [139,140]. Il s'agit d'une morphologie rencontrée aussi bien pour des Kaolinites mal cristallisées que pour des Illites comme l'a indiqué Konan dans son étude sur la modification de la surface des illites [141].

2- L'image de MEB du matériau « A_3 » représenté par la figure (23) illustre la présence des particules de différentes tailles et de formes irrégulières, cela affirme la présence de la calcite ($CaCO_3$) conformément avec les résultats obtenus par l'analyse en DRX et IR. Il est aussi remarquable que la calcite présente une granulométrie moyenne plus grande que celle du quartz [142].

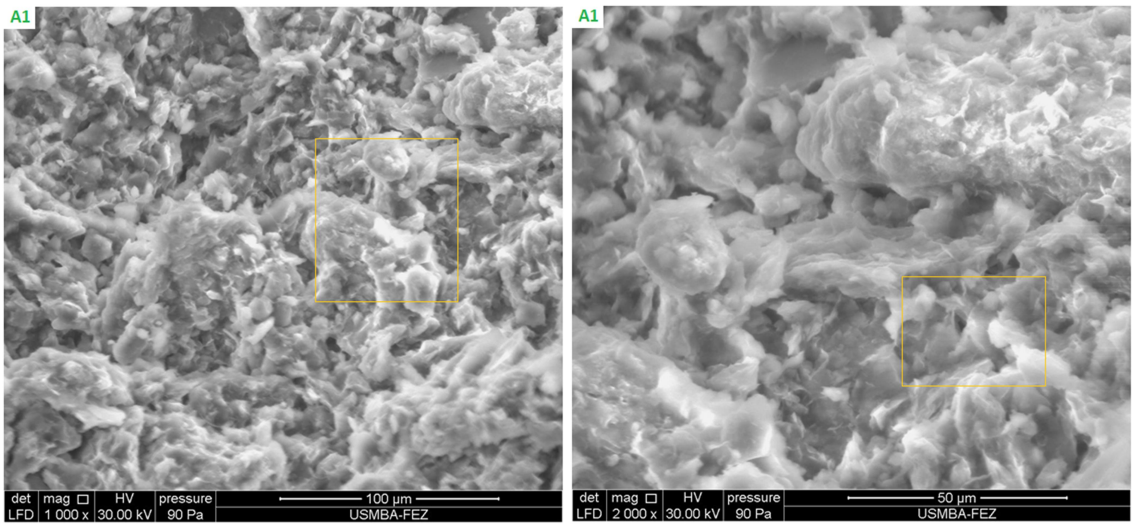


Figure 21 : Images MEB du matériau « A_1 » en deux résolutions 100 et 50 µm

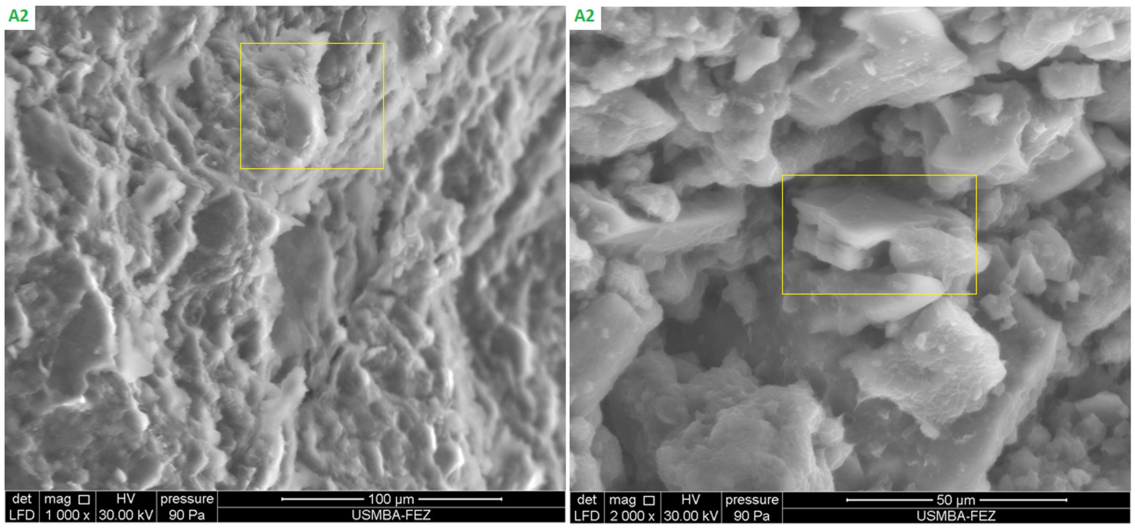


Figure 22 : Images MEB du matériau « A_2 » en deux résolutions 100 et 50 µm

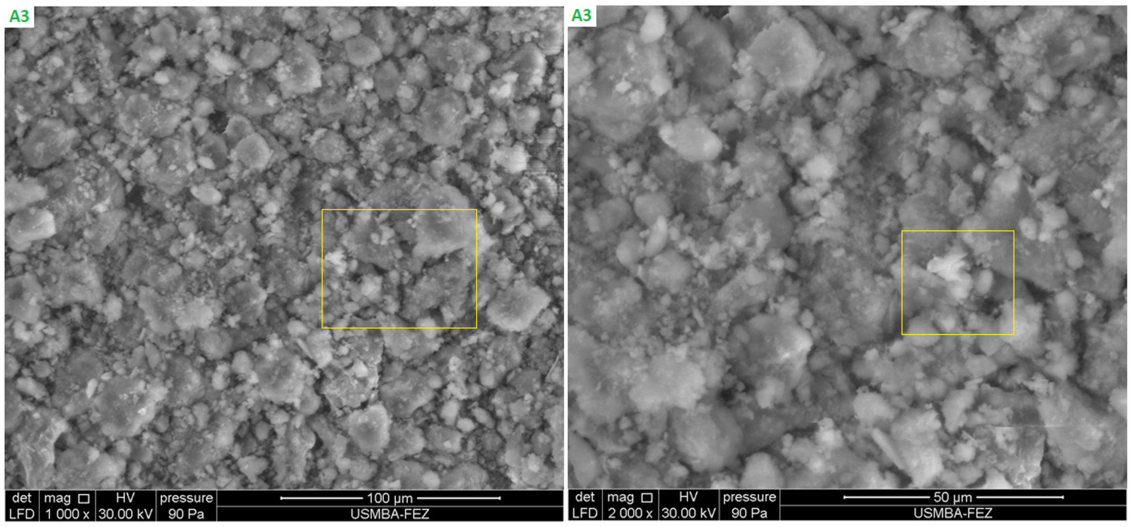


Figure 23 : Images MEB du matériau « A_3 » en deux résolutions 100 et 50 µm

Conclusion

Les résultats de caractérisation des matériaux argileux « A_1 », « A_2 » et « A_3 », indiquent que le matériau « A_1 » présente des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques adéquates par rapport aux autres matériaux (A_2 et A_3). Composée en majorité du Quartz, elle a une surface spécifique de 38 m^2/g largement supérieure à celle de « A_2 » (8 m^2/g) et de « A_3 » (11 m^2/g). Ces particules argileuses se présentent sous forme de plaquettes en forme des feuillets aux contours irréguliers. Dans le reste du travail, on va étudier en système batch les performances de l'argile « A_1 » vis-à-vis l'adsorption des ions nitrate, tout on modélisant l'équilibre et la cinétique d'adsorption, ainsi que l'effet les paramètres opératoires (temps de contact, concentration initiale en ion nitrate, charge en adsorbant, pH et granulométrie de l'adsorbant) sur le phénomène d'adsorption des ions nitrate.

CHAPITRE V

ETUDE D'ADSORPTION DES IONS NITRATES EN MODE BATCH SUR L'ADSORBANT « A_1 »

Introduction

Ce chapitre présent les résultats de l'étude d'adsoption des ions nitrates sur le matériau « A1 ». Nous avons essayé d'évaluer l'effet des paramètres : temps de contact, concentration initiale des ions nitrates, pH et caractéristiques de l'adsorbant sur le processus d'adsorption des ions nitares. Ainsi que la détermination de la cinétique et l'équilibre d'adsorption selon les modèles de Freundlich el Langumuir. La fin du chapitre est consacrée à une modélisation des résultats selon la méthode du plan d'expérience pour déterminer un optimum pour chaque paramètre.

I. Etude de la cinétique d'adsorption des ions nitrates sur l'adsorbant « A_1 »

I.1 Temps de contact

La figure ci-dessous, représente la capacité d'adsorption (mg/g) en fonction du temps (h), d'une solution des ions nitrate de concentration 100mg/L et une charge en adsorbant « A_1 » de 20g/L.

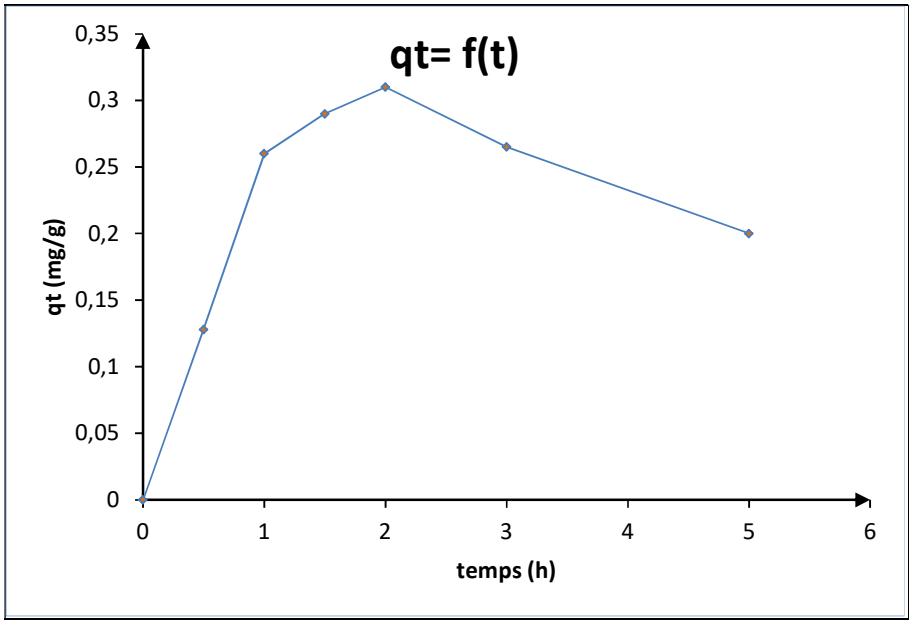


Figure 24 : La capacité d'adsorption des nitrates sur l'adsorbant « A_1 » en fonction du temps

Interprétation

Les résultats représentés par la figure (24), montrent que la capacité d'adsorption des ions nitrates augmente avec le temps de contact et atteigne une valeur maximale à (t=120 minutes). Au-delà, la capacité d'adsorption diminue. Cette diminution est due probablement à un relargage des ions adsorbés, cela peut être expliqué par la saturation des sites libre de matériaux adsorbant. Selon l'hypothèse de Freundlich, l'énergie de liaison décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de surface [143].

Plusieurs chercheurs ont obtenu pour l'étude d'adsorption des ions nitrate avec différents types d'adsorbant, des allures de courbes proche à celle de la figure 24. C'est le cas d'Özturk et al (2004) [88], qui avaient trouvé un temps de contact optimal de 30 minutes pour une capacité d'adsorption maximale des ions nitrate sur la sépiolite et 45 minutes pour le charbon actif granulé. Tandis que les billes hydrogel de chitosane nécessité un temps de contact relativement long d'environ 420 minutes (chatterjee et al 2009) [97].

I.2 Cinétique d'adsorption

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption des ions nitrate par l'adsorbant « A_1 », nous avons réalisé les tests d'adsorption dans les conditions opératoires suivantes:

- ✓ une solution de nitrate de concentration 100 mg/L,
- ✓ une charge d'adsorbant de 20 g/L,
- ✓ une température de 25°C,
- ✓ une vitesse d'agitation de 200 rpm.

I.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation linéaire du modèle pseudo premier ordre, comme il a été déjà présenté dans le chapitre I, est donnée par l'équation:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \qquad (20)$$

Où qe et qt (mg/g) sont respectivement les quantités des nitrates adsorbés à l'équilibre et à l'instant t, et k_1 est la constante de vitesse en h^{-1}.

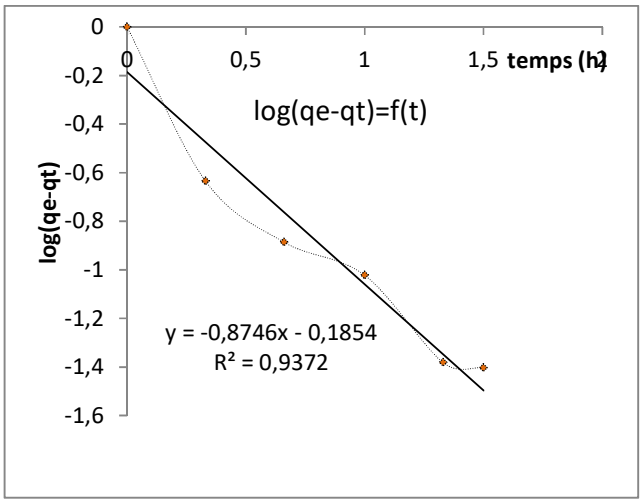


Figure 25 : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 »

I.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

L'équation linéaire du modèle pseudo second ordre est donnée par :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (22)$$

Avec k_2 (g/mg.h) est la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption

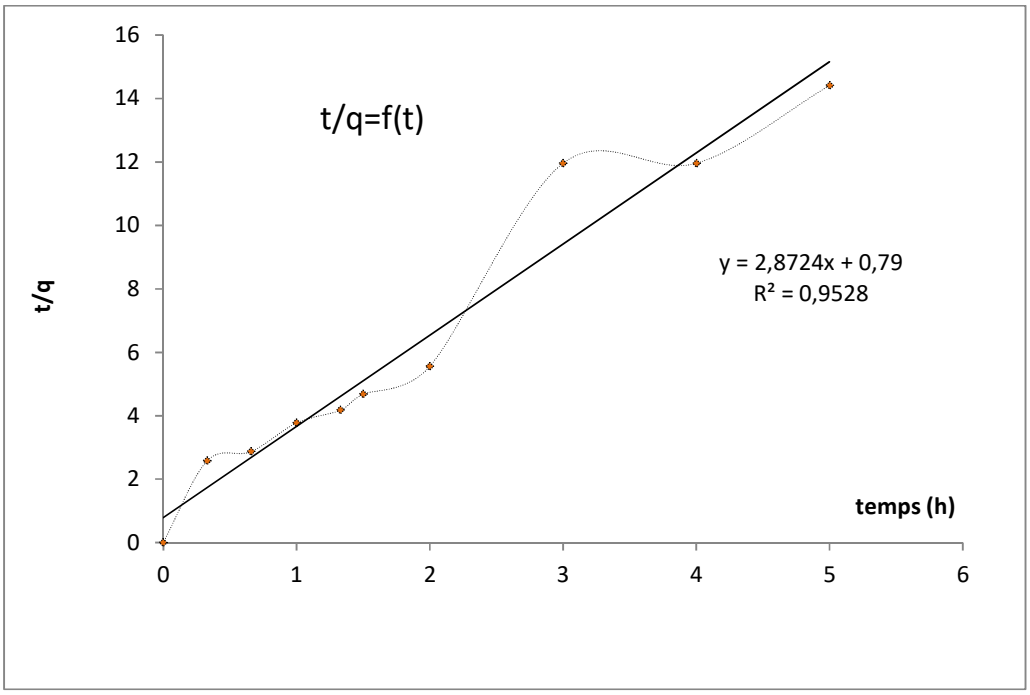


Figure 26 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 »

Les résultats de la cinétique d'adsorption des ions nitrates sur l'adsorbant « A1 », selon les modèles pseudo premier ordre et pseudo seconde ordre sont représenté dans le tableau ci-dessous :

Tableau 14 : Résultats de la cinétique d'adsorption des ions nitrate selon les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre

Adsorbant	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	K_1 (h^{-1})	qe	R^2	K_2 (g/mg.h)	qe (mg/g)	R^2
« A1 »	2,014	0,516	0,937	10,542	0,384	0,952

Interprétation

D'après les résultats indiqués dans le tableau 14, il apparaît que la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » est mieux décrite par le modèle de la cinétique de pseudo seconde ordre, le coefficient de corrélation est proche de l'unité (R^2 = 0,952), ainsi que la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) donnée par le modèle de pseudo second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement.

Relativement à la littérature, on trouve que la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur différents adsorbants est représentée soit par le modèle de pseudo second ordre ou bien le modèle de pseudo premier ordre. Chatterjee et al [97] ont trouvé que la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur les perles d'hydrogel de chitosane est mieux décrite par le modèle de pseudo second ordre, tandis que Hassan et al [94] ont trouvé que la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur la pulpe de betterave sucrière chargée de Zr(IV) est mieux représentée par le modèle de pseudo premier ordre.

II. Etude des isothermes d'adsorption des ions nitrates

L'isotherme d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A1 », est étudié par la représentation de la variation de la capacité d'adsoption à l'équilibre qe (mg/g) en fonction de la concentration en ion nitrate à l'équilibre Ce en (mg/L). Selon les modèles de Langmir et Freundlich, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 17.

II.1 Modèle de Freundlich

La figure 27 illustre la représentation graphique (log qe = f (log Ce)) d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » selon le modèle de Freundlich.

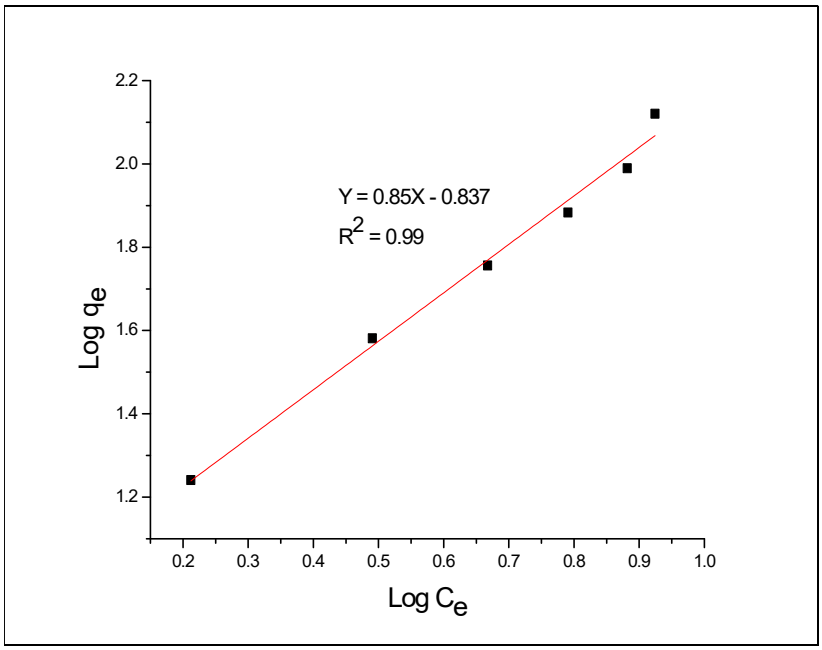


Figure 27 : Isotherme d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » selon le modèle de Freundlich

II.2 Modèle de Langmuir

La figure 28 illustre l'application du modèle de Langmuir pour l'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » :

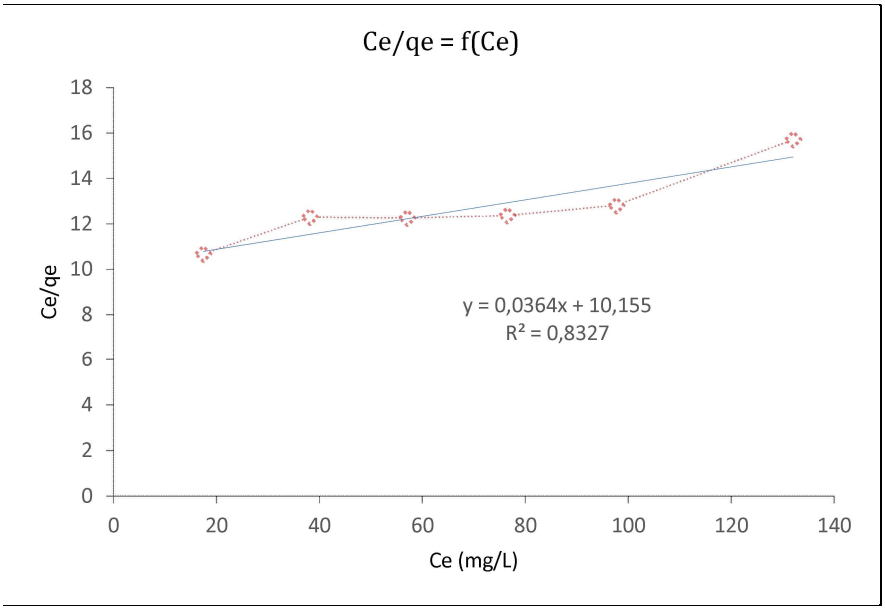


Figure 28: Isotherme d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A1 » selon le modèle de Langmuir

Le tableau ci-dessous représente les résultats obtenus selon les modèles de Freundlich et Langmuir.

Tableau 15 : Les résultats des isothermes d'adsorption selon les modèles de Freundlich et Langmuir

Adsorbant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	K_f	n_f	R^2	b	q_m (mg/g)	R^2
« A1 »	0,145	1 ,176	0,990	$3,54*10^{-3}$	27,77	0,8327

Interprétation

D'après les résultats représentés dans le tableau 15, on peut dire que l'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » est mieux décrite par le modèle de Freundlich, le facteur de corrélation proche de l'unité (R^2= 0,990). Selon les hypothèses de Freundlich, on peut conclure que l'énergie d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de surface et la surface de l'adsorbant est hétérogène. Conformément avec les résultats trouvés dans le chapitre IV « caractérisation physico-chimiques et minéralogiques de d'adsorbant » et plus précisément les caractéristiques minéralogiques données par la microscopie électronique à balayage (MEB) qui indique que les particules argileuses de l'adsorbant « A_1 » se présentent sous forme de plaquettes en forme des feuillets aux contours irréguliers.

Les résultats de l'isotherme d'adsorption sont conformes à celles trouvés par Özturk et Bekter [88]. Ils ont conclu que le modèle de Freundlich était plus adapté pour expliquer l'adsorption des ions nitrate par le charbon actif, la sépiolite et la sépiolite activée à l'acide chlorhydrique.

III. Etude de l'effet des paramètres opératoires

III.1 Effet des caractéristiques d'adsorbant sur l'adsorption des ions nitrate

L'effet des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques d'adsorbant sur l'adsorption des ions nitrate a été étudié par l'utilisation de trois matériaux « A_1 », « A_2 » et « A_3 » avec des caractéristiques différentes. Une charge d'adsorbant de 20g/L est met en contact avec une solution de nitrate de concentration 100mg/L pendant 120 min à une température de 25°C et une vitesse d'agitation de 200 rpm.

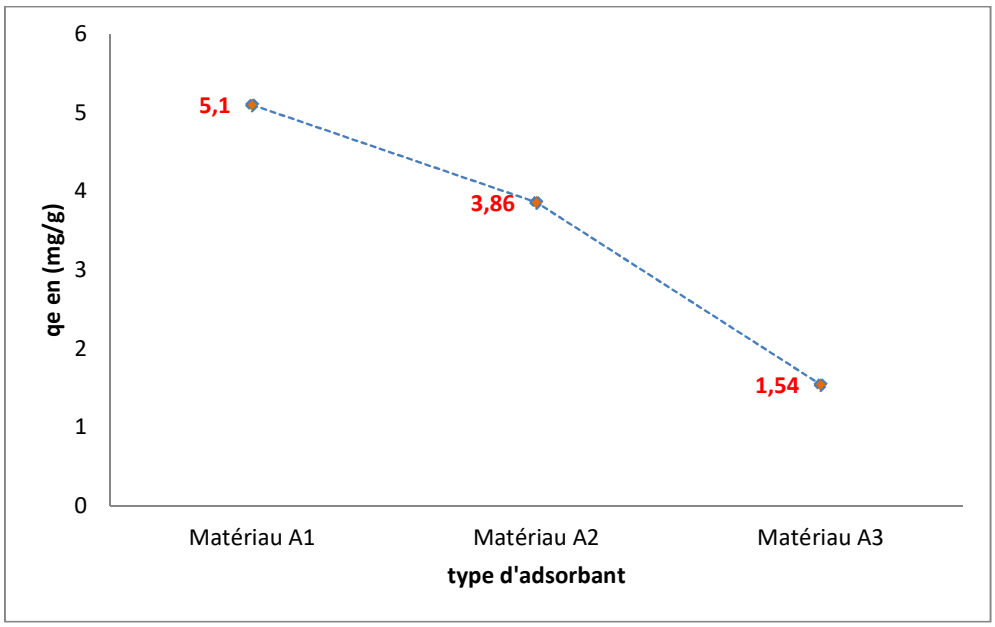


Figure 29 : Capacité d'adsorption des ions nitrate en fonction de type d'adsorbant

Interprétation

D'après la figure 29, le matériau « A_1 » présente une capacité d'adsorption des ions nitrate plus élevée par rapport à celle des autres matériaux « A_2 » et « A_3 ». Ceci peut être justifié par les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de l'Adsorbant « A_1 », ainsi que sa surface spécifique (38 m^2/g) qui est plus élevée par rapport aux autres matériaux « A_2 » et « A_3 ». Ces résultats nous ont poussés de compléter le reste de travail avec l'adsorbant « A_1 » pour l'évaluation de l'influence des autres paramètres sur l'adsorption des ions nitrate.

III.2 Effet de la charge en adsorbant

L'effet de la charge en adsorbant a été investigué à une température ambiante pour une concentration en NO_3^- de 100 mg/L sous une agitation de 200 rpm pendant 120 min.

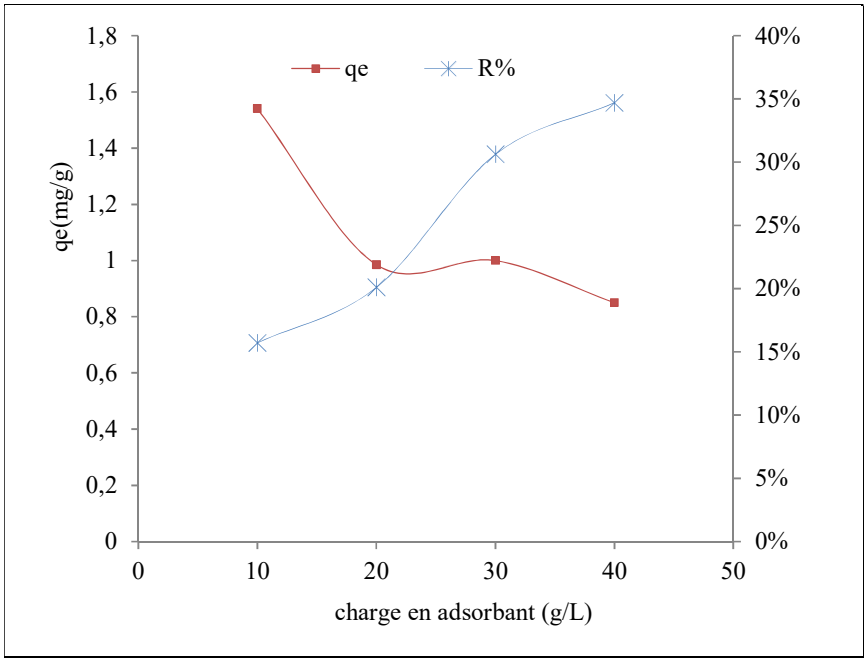


Figure 30 : Effet de la charge en adsorbant « A_1 » sur l'adsorption des ions nitrates

Interprétation :

D'après la Figure 30, on constate que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la charge en adsorbant. Il augmente d'une valeur de 16% pour une charge en adsorbant de 10 g/L à 35 % pour une charge en adsorbant de 40 g/L. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface de contact entre la solution initiale d'ions nitrate et l'adsorbant d'une part, et l'augmentation des sites actifs au sein de cette solution, d'autre part. Par contre, l'augmentation de la charge en adsorbant engendre une diminution de la capacité d'adsorption (mg d'adsorbat/ g d'adsorbant), elle diminue d'une valeur de 1.54 mg/g pour une charge d'adsorbant de 10 g/L à une valeur de 0.7 mg/g pour une charge de 40 g/L.

L'optimum de la charge d'adsorbant, pour une concentration initiale des ions nitrate de 100mg/L, est le point d'intersection de la courbe de rendement (R) et la courbe de la capacité d'adsorption (qe).

Saad et al. [144] ont trouvé que le rendement d'adsorption des ions nitrate augmente avec l'augmentation de la charge en adsorbant dans le cas de l'adsorption par le MCM-48. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait que l'augmentation de la charge en adsorbant induit une augmentation de la surface spécifique totale disponible et du nombre de sites d'adsorption.

Ôzcan et al. [89] ont étudié l'effet de la charge en adsorbant sur l'adsorption des ions nitrate par la sépiolite et ont trouvé que le rendement d'adsorption augmente de 33,98% pour la sépiolite modifiée et 26,13% pour la sépiolite naturelle, lorsque la charge en adsorbant augmente de 1g/L.

III.3 Effet de la concentration initiale d'ion Nitrate

L'effet de la concentration initiale en nitrate a été investiguée à des concentrations de NO_3^- de 50, 100,150 et 200 mg/l, les tests d'adsorption ont été réalisés à température ambiante sous agitation pendant 120 min à 200 rpm, en présence de 20 g/L d'argile « A_1 ».

La figure ci-dessous représente l'évolution de rendement et de capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions nitrates.

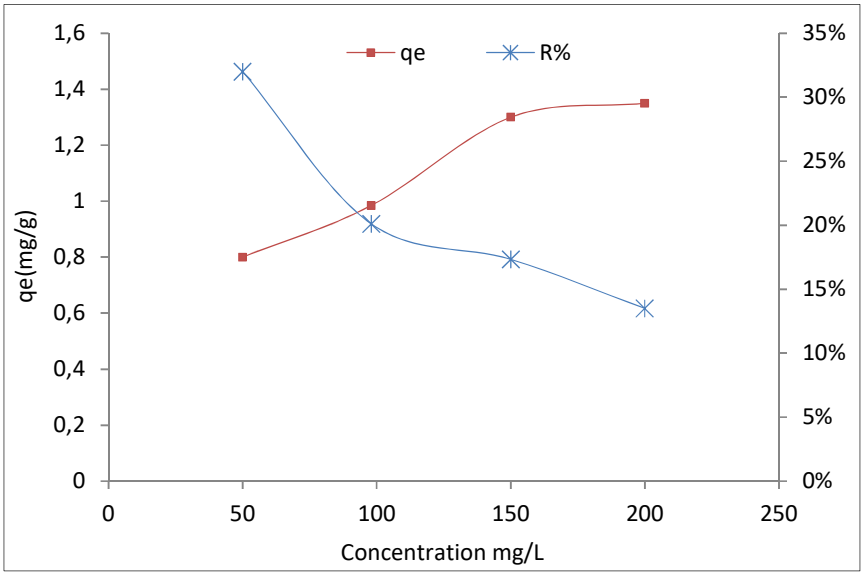


Figure 31 : Effet de la concentration de NO_3^-

Interprétation :

L'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de NO_3^- suit une courbe décroissante et ainsi, les rendements les plus élevés sont observés pour les concentrations initiales en NO_3^- les plus basses. En effet, le rendement d'adsorption des ions nitrate le plus élevé (32%) est observé pour une concentration initiale en NO_3^- dans la solution égale à 50 mg/L. Ce rendement décroit de 32% à 14% en variant la concentration initiale des ions nitrate de 50 à 200 mg/L. Tandis que la capacité d'adsorption augmente du 0,8 mg/g à 1,35 mg/g.

Les travaux de Saad et al. [144] montrent que le rendement d'adsorption sur le MCM-48 diminue avec l'augmentation de la concentration initiale des ions nitrate. Aussi, Namasivayam et Hôll [96] ont étudié des concentrations initiales de nitrate de 10, 20, 30 et 40 mg/L pour l'adsorption des ions nitrate par une biomasse quaternisée à base de roseaux chinois séchés. Ils ont remarqué que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de nitrate, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans le présent travail.

III.4 Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption des ions nitrate a été investigué en réalisant des tests d'adsorption sur une gamme de pH allant de 2 à 9.

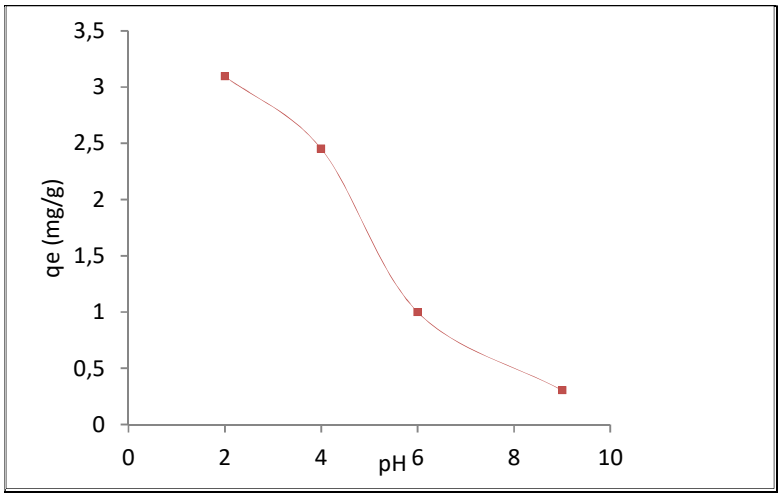


Figure 32 : Effet de pH sur l'adsorption des ions NO_3^-

Interprétation :

Le pH de la solution est un paramètre très important dans l'étude de l'adsorption des ions nitrate. La figure 32 montre la variation des quantités adsorbées des ions nitrate en fonction du pH d'une solution contenant 100 mg/L de NO_3^- et 20 g/L de l'adsorbant « A_1 ». On observe que la capacité d'adsorption qe atteigne une valeur maximale à pH acide (pH=2) et diminue avec l'augmentation de pH. Ce qui est justifié par la compétition entre l'anion adsorbé (NO_3^-) et le groupement hydroxyle (OH^-) du milieu réactionnel.

Özcan et al. [89] ont considéré que l'adsorption des ions nitrates sur la sépiolite et la sépiolite modifiée est fortement dépendante du pH. La capacité maximale d'adsorption a été observée pour un pH égal à 2 dans le cas de la sépiolite naturelle (23,22 mg/g) et la sépiolite modifiée

(27,91 mg/g). Ils ont rapporté que la capacité d'adsorption diminue progressivement pour des pH > 2, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans ce travail.

III.5 Effet de la granulométrie de l'adsorbant

L'effet de la granulométrie a été investigué par l'utilisation des argiles de granulométries : d<110µm, 200µm <d<400µm et d>400µm pour une concentration en nitrate de 100mg/L, les tests d'adsorption ont été réalisés à température de 25°C sous agitation pendant 120 min à 200 rpm, en présence de 20 g/L d'adsorbant « A_1 ».

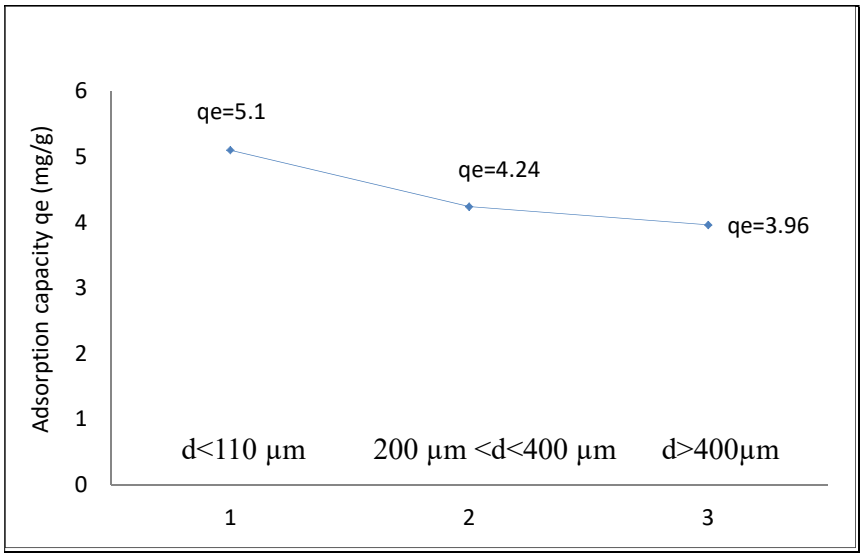


Figure 33 : Effet de la granulométrie de l'adsorbant « A_1 » sur l'adsorption des ions NO_3^-

Interprétation :

La figure 33 montre que la granulométrie de l'adsorbant « A_1 » influe sur la capacité d'adsorption des ions nitrate. La capacité d'adsorption atteint une valeur maximale pour une granulométrie de l'adsorbant de d<110 µm. La diminution de la granulométrie de l'adsorbant engendre une augmentation de la surface de contact et par conséquent le nombre de site actifs.

IV. Modélisation de l'adsorption des ions nitrates par la méthode du plan d'expérience

IV.1 Introduction

Afin d'évaluer l'effet des différents paramètres opératoires sur le processus d'adsorption des ions nitrate par le matériau étudié, nous avons utilisé la méthodologie du plan d'expérience.

Le plan d'expérience est une méthode qui cherche à déterminer la relation entre 2 types de grandeurs :

E- La réponse: c'est la grandeur physique étudiée ;
F- Les facteurs : Correspondent aux paramètres opératoires modifiables par l'expérimentateur et sensées influer sur les variations de la réponse.

Le modèle du plan d'expérience consiste à chercher les facteurs qui ont une influence sur le processus étudié, puis les décortiqués on trois niveaux : niveau bas, niveau haut et niveau intermédiaire [145].

D'après les résultats issus des expériences précédentes, nous avons trouvé que l'adsorption des ions nitrate sur le matériau « A_1 » est plus influencée par les paramètres suivants :

- Le pH ;
- La charge en adsorbant ;
- La concentration initiale en ions nitrate.

Dans le but d'optimiser ces paramètres et d'étudier leurs influence et l'influence de leurs interactions sur le processus d'adsorption, nous avons utilisé un plan d'expérience factoriel 3^3. Où 3 représente le nombre de niveaux de variation de chaque facteur et l'exposant (n=3) signifie le nombre de facteurs. La réponse choisie, est le rendement d'adsorption des ions nitrate sur le matériau « A_1 ».

IV.2 Domaine expérimental

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Avant d'entamer les tests d'adsorption, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Compte tenu des résultats des expériences précédentes, nous avons choisi le domaine d'étude expérimentale.

La matrice d'expérience retenue pour cette étude est une matrice factorielle de trois facteurs, le pH (pH), la charge d'adsorbant (M) et la concentration initiale de nitrate (C) à trois niveaux de variation pour chaque facteur ; soit une série de 27 expériences.

Tableau 16: Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle

Niveau	Masse (M)	pH (P)	Concentration (C)
Bas (-1)	10	2	50
Intermédiaire (0)	20	4	100
Haut (+1)	30	9	300

Le tableau 17 ci-dessous présente les rendements mesurés pour chaque expérience et chaque combinaison des facteurs :

Tableau 17 : les rendements mesurés pour chaque expérience

N° d'essai	M (g/l)	pH	C (mg/l)	Y (%)
1	10	2	50	55,6
2	10	2	100	61,1
3	10	2	300	54,3
4	10	5	50	20
5	10	5	100	41,50
6	10	5	300	10,87
7	10	9	50	4,00
8	10	9	100	5,80
9	10	9	300	2,87
10	20	2	50	65,20
11	20	2	100	61,9
12	20	2	300	60,43
13	20	5	50	29,6
14	20	5	100	49,00
15	20	5	300	14,2
16	20	9	50	6,00
17	20	9	100	6,20
18	20	9	300	3,33
19	30	2	50	79,20
20	30	2	100	62,20
21	30	2	300	62,43
22	30	5	50	74,00
23	30	5	100	54,50
24	30	5	300	53,67
25	30	9	50	4,00
26	30	9	100	7,23
27	30	9	300	3,67

IV.3 Modélisation et évaluation des effets des paramètres

Un modèle mathématique a été adopté, pour établir la relation entre le rendement d'adsorption (Y%) et les paramètres étudiés : le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de nitrate.

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit:

$$Y\ (\%) = moy\ (Y) + a_1M + b_1P + c_1C + a_2MP + b_2MC + c_2PC + iMPC \qquad (32)$$

Avec :

- Moy(Y) : la moyenne des réponses ;
- M, P et C : respectivement La charge en adsorbant, pH et La concentration en nitrate;
- a_1: influence de la charge en adsorbant;
- b_1: influence du pH;
- c_1 : influence de la concentration en nitrate;
- MP, MC et PC : sont les interactions entre les facteurs ;
- a_2, b_2, c_2 : Les coefficients relatif aux interactions MP, MC et PC ;
- i : coefficient relatif aux interactions tertiaire entre M, P et C.

Pour construire le modèle des réponses, nous avons calculé les coefficients correspond à l'influence de chaque facteur.

La moyenne des réponses pour les 27 expériences est :

$$\text{Moy(Y)} = \frac{Y_1+Y_2+Y_3+\cdots\ldots\ldots+Y_{27}}{27} \qquad (33)$$

Moy (Y)= 35,75 %

IV.2.2 Calcul des coefficients a_1, b_1 et c_1 relatifs à l'effet de la charge en adsorbant, du pH et de la concentration initiale en ion nitrate.

Lorsqu'un coefficient est précédé d'un signe positif, cela signifie que le facteur concerné a un effet synergique sur la réponse, par conséquent son augmentation entraine l'augmentation de la réponse et inversement. Par contre lorsque le signe est négatif, le facteur a un effet contraire, c'est-à-dire que le facteur a un effet antagoniste : son augmentation entraine la diminution de la réponse et vice versa.

➢ Calcul du coefficient relatif à la charge en adsorbant

Nous avons utilisé pour le facteur charge en adsorbant trois niveaux, donc le coefficient a1 est une matrice [1,3] :

$$a_1 = \begin{bmatrix} EM_1 \\ EM_2 \\ EM_3 \end{bmatrix}$$

Avec :EM_1, EM_2et EM_3 sont les effets de la charge en adsorbant dans les niveaux 1,2 et 3.

❖ Calcul de l'effet de la charge en adsorbant dans le niveau 1

$$EM_1 = Y_{M1} - Moy(Y)$$

Avec Y_{T1} moyenne des réponses lorsque la charge en adsorbant est maintenue dans le niveau 1 (M=10 g /l)

$$Y_{M1} = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 + Y_9}{9}$$

$$EM_1 = 28,44 - 35,75 = -7,31$$

❖ Calcul de l'effet de la charge en adsorbant dans le niveau 2 (EM_2)

$$EM_2 = Y_{M2} - Moy(Y)$$

$$Y_{M2} = \frac{Y_{10} + Y_{11} + Y_{12} + Y_{13} + Y_{14} + Y_{15} + Y_{16} + Y_{17} + Y_{18}}{9}$$

$$EM_2 = 32,38 - 35,75 = -3,37$$

❖ Calcul de l'effet de la charge en adsorbant dans le niveau 3 (EM_3)

$$EM_3 = 46,42 - 35,75 = 10,67$$

$$Y_{M3} = \frac{Y_{19} + Y_{20} + Y_{21} + Y_{22} + Y_{23} + Y_{24} + Y_{25} + Y_{36} + Y_{27}}{9}$$

Donc :

$$a_1 = \begin{bmatrix} EM_1 = -7,31 \\ EM_2 = -3,37 \\ EM_3 = 10,67 \end{bmatrix}$$

➢ Calcul des coefficients relatifs à la concentration initiale des ions nitrate et du pH

On suit le même raisonnement que celui dans le calcul de a_1 pour déterminer b_1 et c_1 :

$$b_1 = \begin{bmatrix} EP_1 = 28{,}13 \\ EP_2 = 2{,}84 \\ EP_3 = -30{,}97 \end{bmatrix}$$

$$c_1 = \begin{bmatrix} EC_1 = 1{,}78 \\ EC_2 = 4{,}94 \\ EC_3 = -6{,}71 \end{bmatrix}$$

➢ Calcul des coefficients relatifs à l'interaction entre (M et pH), (M et C) et (pH et C)

Le coefficient a_2 d'interaction entre la masse d'adsorbant et le pH des ions nitrate est une matrice [3,3] s'écrit sous la forme :

$$a_2 = \begin{bmatrix} M_1P_1 & M_1P_2 & M_1P_3 \\ M_2P_1 & M_2P_2 & M_2P_3 \\ M_3P_1 & M_3P_3 & M_3P_3 \end{bmatrix}$$

❖ Calcul de M_1P_1 :

M_1P_1: L'interaction entre masse d'adsorbat et concentration des ions nitrate lorsque les deux sont maintenus au niveau 1.

$$M_1P_1 = Moy(M_1P_1) - Moy(Y) - EM1 - EP1$$

Avec $Moy(M_1P_1)$ moyenne des réponses lorsque M et P sont maintenus au niveau 1.

$$Moy(M_1P_1) = \frac{Y1 + Y2 + Y3}{3} = 57$$

$$M_1P_1 = 0{,}42$$

On suit le même raisonnement pour calculer les autres composantes de la matrice, on trouve :

$$a2 = \begin{bmatrix} 0{,}42 & -7{,}16 & 6{,}74 \\ 0{,}52 & -4{,}29 & 3{,}77 \\ -0{,}95 & -11{,}45 & -10{,}51 \end{bmatrix}$$

Nous suivons le même raisonnement pour le calcul des coefficients b_2 et c_2 :

$$b_2 = \begin{bmatrix} M_1C_1 & M_1C_2 & M_1C_3 \\ M_2C_1 & M_2C_2 & M_2C_3 \\ M_3C_1 & M_3C_2 & M_3C_3 \end{bmatrix} c_2 = \begin{bmatrix} P_1C_1 & P_1C_2 & P_1C_3 \\ P_2C_1 & P_2C_2 & P_2C_3 \\ P_3C_1 & P_3C_2 & P_3C_3 \end{bmatrix}$$

$$b_2 = \begin{bmatrix} -3,69 & 2,74 & 0,94 \\ -0,56 & 1,72 & -1,15 \\ 20,08 & 14,51 & 7,12 \end{bmatrix} \qquad c_2 = \begin{bmatrix} 1,01 & -1,42 & 0,41 \\ 0,83 & 4,8 & 5,97 \\ -1,84 & -3,38 & 5,22 \end{bmatrix}$$

On néglige les interactions d'ordre 3, le modèle est donc :

$$\mathbf{Y\ (\%) = Moy\ (Y) + a_1M + b_1P + c_1C + a_2MP + b_2MC + c_2PC}$$

On remplace chaque coefficient par sa matrice. Le modèle de calcul du rendement en fonction des facteurs, masse d'adsorbant, concentration initiale des ions nitrate et la masse d'adsorbant est le suivant :

$$R\ en\ \% = 35,75 + \begin{bmatrix} -7,31 \\ -3,37 \\ 10,67 \end{bmatrix} * \mathrm{M} + \begin{bmatrix} 28,13 \\ 2,84 \\ -30,97 \end{bmatrix} * P + \begin{bmatrix} 1,78 \\ 4,94 \\ -6,71 \end{bmatrix} * C + \begin{bmatrix} 0,42 & -7,16 & 6,74 \\ 0,52 & -4,29 & 3,77 \\ -0,95 & -11,45 & -10,51 \end{bmatrix} * MP + \begin{bmatrix} -3,69 & 2,74 & 0,94 \\ -0,56 & 1,72 & -1,15 \\ 20,08 & 14,51 & 7,12 \end{bmatrix} * MC + \begin{bmatrix} 1,01 & -1,42 & 0,41 \\ 0,83 & 4,8 & 5,97 \\ -1,84 & -3,38 & 5,22 \end{bmatrix} * PC$$

IV.4 Vérification du modèle

L'analyse de la variance permet de calculer une statistique très utile : le R carré (R^2). Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrigées de la moyenne) à la somme des carrés des réponses mesurées (corrigées de la moyenne) :

$$R^2 = \frac{\text{Somme des carrés des réponses calculées corrigées de la moyenne}}{\text{Somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne}}$$

- Somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne :

La moyenne des réponses mesurées est 35,91.

1. On commence par le calcul les écarts à la moyenne des 27 réponses mesurées au cours du plan factoriel :

55,6– 35,75 = 19,85

61,1– 35,75 = 25,35

…

3,67–35,75 = -32,08

2. Puis, ces écarts à la moyenne sont élevés au carré et additionnés. On obtient ainsi la somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses mesurées corrigées de la moyenne :

393,93+ 642,50 + … +1029,49 = 20191,52

- Carré moyen des réponses calculées avec le modèle

On calcule les écarts à la moyenne des 27 réponses calculées et corrigées :

56, 09– 35,75 = 20,34

61,1– 35,75 = 25,35

…

3,66 –35,75 = -32,09

Ces écarts à la moyenne sont élevés au carré et additionnés. On obtient ainsi la somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses calculées corrigées de la moyenne: 413,67 + 642,5 + … + 1029,6 = 19701,23

Si le modèle permet de retrouver exactement la valeur des réponses mesurées, la somme des carrés des réponses calculées est égale à la somme des carrés des réponses mesurées, ainsi le R^2 est égal à 1.

- R^2 du modèle :

$$\boldsymbol{R^2 = 0{,}975}$$

Le R carré est proche de 1, alors en peut dire que le modèle conçu par le plan d'expérience donne des résultats très proche de celles trouvés expérimentalement.

IV.5 Estimations sur la variance et réalisation du test de signification des effets

Les coefficients des facteurs et ceux des interactions nécessitent un test de signification.

Ce test fait intervenir d'une part les résidus ei et d'autre part un estimateur de la variance commune des résidus. La variance est donnée par la relation suivante :

$$S^2 = \frac{1}{n-p}\sum e_i^2$$

Avec :

n : Nombre d'expériences effectuées

p : Nombre des coefficients du modèle mathématique

e_i : Résidus , e_i =(Yi exp – Yi pred)

Y_{iexp} : les valeurs mesurées (expérimentales) et $Y_{i\,pred}$: les valeurs calculées (prédites)

En appliquant la relation de S^2 on trouve :

$$\sum e_i^{\,2} = 490{,}28$$

$$S^{\,2} = \frac{1}{27-7} \sum 490{,}28 = 24{,}51$$

D'où S = 4,95= la déviation résiduelle standard (RSD)

Dans ces conditions, on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par :

$$S_i^{\,2} = \frac{S^2}{n}$$

D'après les calculs on trouve :

$$S_i^{\,2} = \frac{S2}{n} = \frac{24{,}51}{27} = 0{,}908$$

$$S_i = 0{,}953$$

Le calcul de S^2 permet de déduire la variance commune des effets. On choisit alors un risque α et on détermine avec le table de Student (voir l'annexe 1) le nombre t (α , ν). L'intervalle de confiance d'un effet est alors donné par [ai - t (α,ν) si ; ai+ t (α,ν) si], avec ν = n –p degré de liberté (Degree of Freedom DF) ; n : Nombre d'expériences effectuées, p : Nombre des coefficients du modèle mathématique , dans notre cas :

$$\nu = n - p = 27 - 7 = 20$$

L'intervalle de confiance permet d'évaluer la précision de l'estimation d'un paramètre statistique sur un échantillon. Ainsi, un intervalle de confiance à 95 % donnera un encadrement correct 95 fois sur 100 en moyenne, c'est-à-dire que si l'on pouvait répéter des estimations de même nature un grand nombre de fois, en affirmant à chaque fois que le paramètre à estimer se trouve dans cet intervalle, on se tromperait en moyenne 5 fois sur cent. L'augmentation du degré de confiance entraîne un étalement de l'intervalle de confiance et donc une diminution de la précision.

Pour un risque de 5% et ν = 20. On lit la valeur dans la table de Student (annexe1), la valeur critique (0,05, 20) = 2,086

On peut dire qu'un effet est significatif au risque α de 5% avec une confiance de 95%, si le test statistique «ti» correspondant est supérieur à la valeur tirée du tableau de Student, c'est-à-dire à 2,086.

Avec : $$ti = \frac{|ai|}{Si}$$

Le tableau 18 ci-dessous présente la signification de chaque coefficient du modèle établi.

Tableau 18 : Analyse de signification des effets

R%	Coefficient	Si	ti	Résultat
Moy	35,7523457	0,95285469	37,521299	Significative
M	8,98962963	0,95285469	9,43441821	Significative
pH	-29,5492593	0,95285469	31,0112965	Significative
C	-4,24703704	0,95285469	4,45717179	Significative
M*pH	-3,97111111	0,95285469	4,16759361	Significative
M*C	-2,17055556	0,95285469	2,27795023	Significative
pH*C	1,30166667	0,95285469	1,36607048	Non significative

A travers les résultats obtenus (tableau 18), on constate que les effets de la moyenne générale ainsi que les autres effets sont significatifs. Cependant, les effets non significatifs sont montrés par le coefficient c2. Il est clair que l'action du pH, la charge d'adsorbant, la concentration initiale des ions nitrate, l'interaction du pH et la charge d'adsorbant et la charge en adsorbant et la concentration des ions nitrates est la prépondérante par rapport à l'interaction l du pH et la concentration initiale des ions nitrates qui n'est pas significative.

IV.6 Interprétation des résultats du plan d'expérience par un logiciel de plan d'expérience

Pour affiner la compréhension des résultats, on illustre souvent les résultats par des diagrammes qui permettent, d'un coup d'œil, de comprendre l'importance des différents coefficients.

Différents logiciels de plan d'expérience sont mis à disposition pour satisfaire ce besoin, ils permettent, à partir de la relation donnant la réponse en fonction des facteurs, de faire tous les

calculs et de tracer tous les graphes. Dans ce rapport, nous avons travaillé avec le logiciel (Minitab 17).

IV.6.1 Simulation des calculs sur Le logiciel Minitab17

Minitab 17 est un logiciel conçu pour effectuer ce type de tâches, en effet il permet de concevoir des plans d'expériences, réaliser des analyses statistiques, analyser des données à l'aide de graphiques, faire une évaluation de la qualité et de générer des rapports.

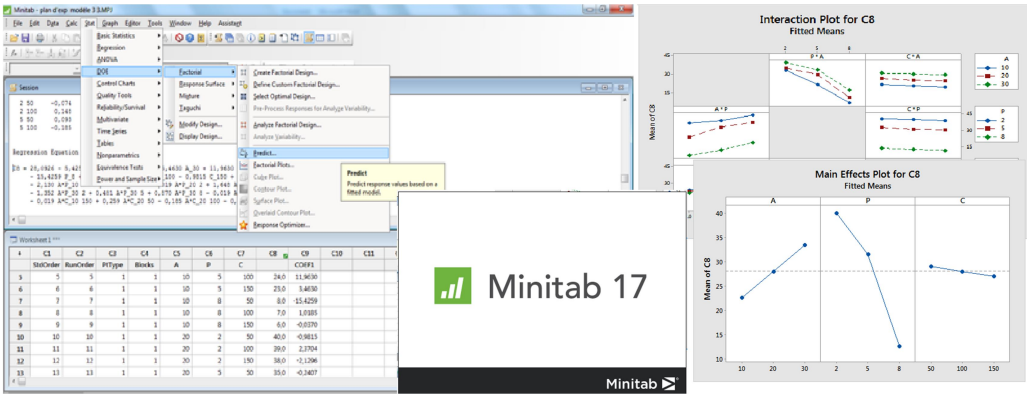


Figure 34 : Formes des résultats du logiciel de simulation Minitab 17

Pour bien évaluer l'influence des paramètres, deux diagrammes sont utiles, le diagramme des effets qui indique les effets principaux des facteurs et le diagramme des interactions qui montre les interactions d'ordre 2 entre les paramètres.

IV.6.2 Le diagramme des effets

La figure 34 indique les effets principaux des paramètres, c'est-à-dire les coefficients des termes du premier degré du modèle mathématique.

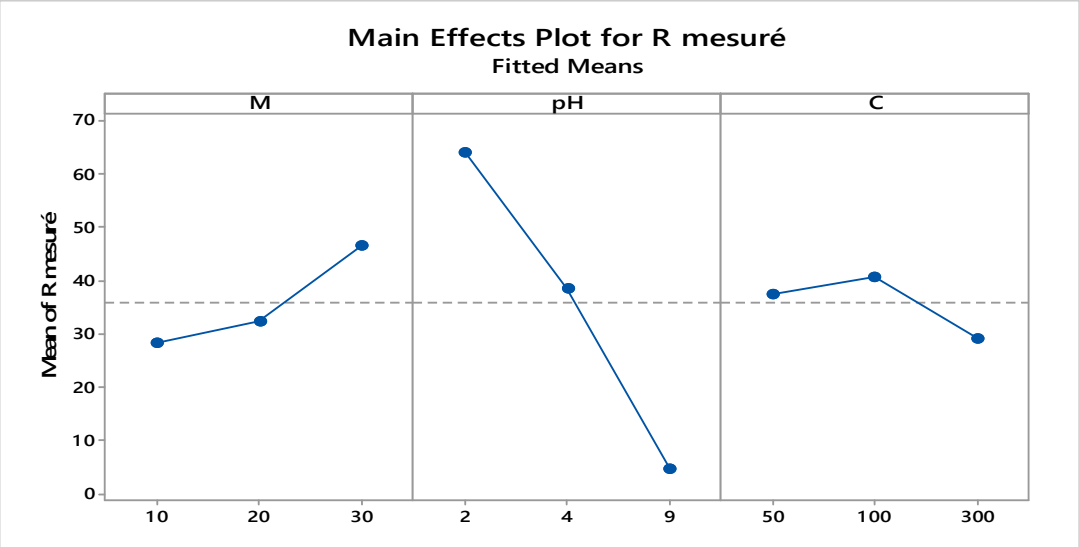


Figure 35: Effet des paramètres principales

Interprétation

D'après la figure 35, il semble que le pH est le paramètre qui a la plus grande part d'influence, suivi par la charge d'adsorbant. Une diminution du pH de 9 à 2 engendre un gain en rendement de 59%, alors que pour la charge en adsorbant, une augmentation de la charge de 20 à 30 g/L, génère un gain en rendement de 18%. Afin d'avoir une interprétation complète, il faut tenir compte les interactions entre les paramètres qui ne sont pas négligeables.

IV.6.3 Le diagramme des interactions

L'interaction entre deux paramètres signifie que lorsqu'on change le niveau du facteur (1) cela influe sur le facteur (2) choisi normalement constant. Cette relation indique que, si les droites des effets ont des pentes différentes et ne sont pas parallèles, alors, il y a une interaction significative entre les paramètres.

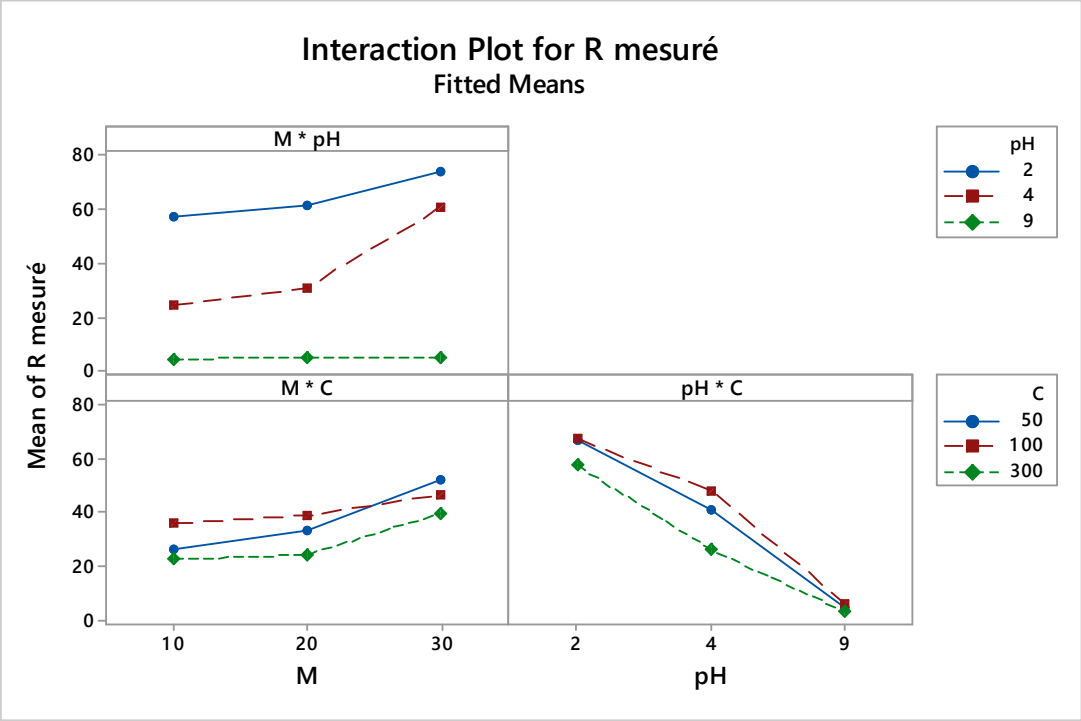


Figure 36 : Effet des interactions entre les paramètres

Interprétation :

D'après la figure 36 on constate pour les interactions M*pH et M*C, que les graphes ne sont pas parallèles et présentent des pentes différentes. C'est-à-dire que le gain en rendement provoqué par l'augmentation de la charge en adsorbant n'est pas le même à différents pH pour (M*pH) et à différentes concentration en ion nitrate pour (M*C). Par contre, pour les graphes de l'interaction pH*C, les courbes sont presque parallèles et ont la même pente, en effet la variation du pH engendre le même gain en rendement pour différentes concentration en ion nitrate, ce qui confirme les résultats trouvés dans le paragraphe IV.5 par le test de Student.

IV.6.4 Le graphique des iso-réponses

La figure 37 indique les courbes iso-réponses dans le domaine d'étude :

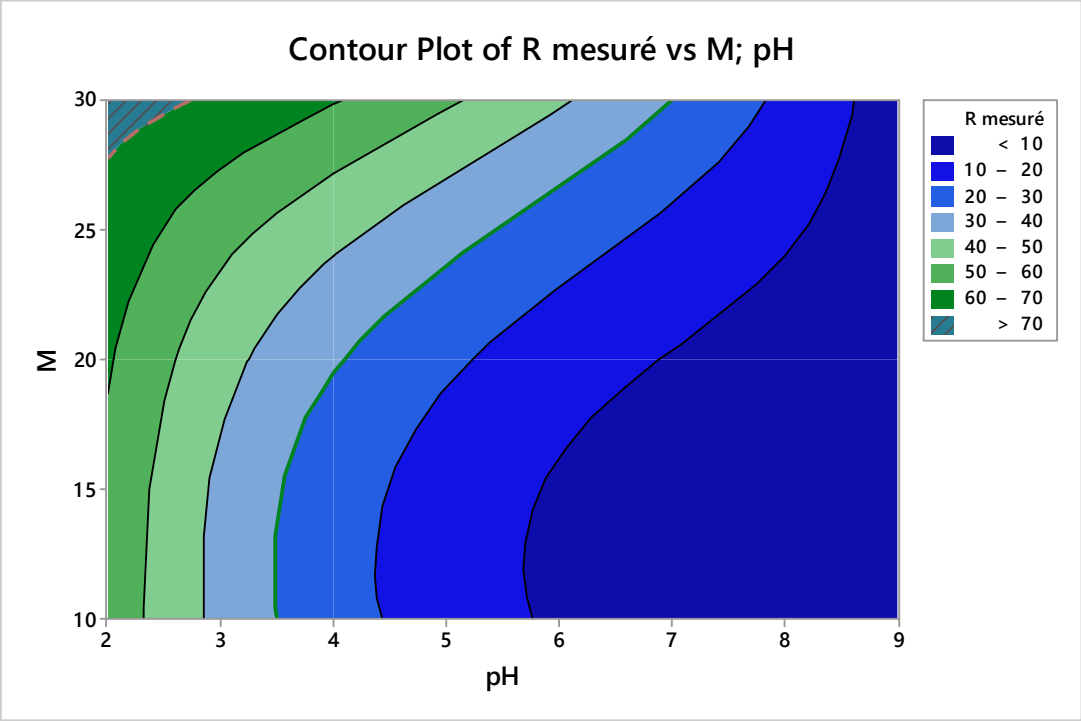


Figure 37: Graphe d'iso-réponses pour le rendement d'adsorption des nitrates

Interprétation :

D'après la figure 37, le graphe d'iso-réponses indique toutes les combinaisons de la charge en adsorbant et le pH qui donnent comme résultat le même rendement. On constate de la lecture de ce graphe que les valeurs maximales des rendements sont obtenues pour les charges en adsorbant les plus grandes et les valeurs du pH les plus petites. Le graphe permet aussi de prédire les résultats de chaque point du domaine expérimental, par exemple pour avoir un rendement d'adsorption supérieur à 70%, il est nécessaire de travailler avec une charge minimale d'adsorbant de 27,5 g/L et une valeur maximale de pH de 2,8.

Conclusion

On peut dire que le matériau « A1 » à l'état brut présent des propriétés adéquates à l'adsorption des ions nitrates. Les conditions optimales pour atteindre les meilleures valeurs de rendement d'adsorption des ions nitrates sont un pH acide, une granulométrie inférieure à 110µm et une charge d'adsorbant supérieure à 20g/L.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des paramètres opératoires s'est avéré très importante afin de comprendre le mécanisme de l'adsorption des ions nitrates. Parmi ces paramètres, on s'est intéressé à l'étude de l'effet des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de l'adsorbant, la concentration initiale en ions nitrate, la charge en adsorbant, le pH et la granulométrie. Les tests d'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques en présence de l'ion nitrate seul. Les résultats montrent que le rendement d'adsorption augmente avec la charge en adsorbant suite à une augmentation des sites libres d'adsorption et diminue avec la concentration initiale en nitrate à cause de l'encombrement des sites d'adsorption. Le pH optimal pour l'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » est situé dans un intervalle compris entre 2 et 4 où on observe un rendement d'adsorption supérieur à 50%. La capacité d'adsorption atteint une valeur maximale pour une granulométrie de l'adsorbant de $d < 110\mu m$.

L'étude de l'équilibre d'adsorption en appliquant les deux modèles, Langmuir et Freundlich nous a permis de conclure que le modèle de Freundlich montre la meilleure corrélation et ainsi s'applique le mieux aux résultats expérimentaux. Ainsi que, la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur l'adsorbant « A_1 » est mieux décrite par le modèle de pseudo seconde ordre.

Cette étude nous a donné une aidée générale sur le comportement de l'argile vis-à-vis un polluant qui est le nitrate. Le choix de l'argile présent l'opportunité de bénéficier de ce matériau pas cher et présent dans la nature avec des quantités significatives. Certes que, les résultats des capacités d'adsorption obtenu dans ce travail sont inférieures à celles trouvés par les chercheurs intéressé par l'adsorption des nitrates sur des matériaux synthétiques. Mais, il faut rappeler que cette étude a été basée sur des matériaux naturels bruts sans aucune modification.

Enfin, l'étude d'adsorption des ions nitrate sur l'argile naturelle a été complétée par la simulation des résultats obtenus par la méthode de plans d'expérience en vue de déterminer les facteurs les plus influençant sur le phénomène d'adsorption, et nous avons déterminé un optimum pour chaque paramètre.

Références Bibliographiques

1. P. Levallois, S. Gingras, M. Caron, D. Phaneuf, “Drinking water intake by infants living in rural Quebec (Canada)”, Science of the total environment , vol 397, pp. 82-85, 2008.
2. Susana P. Boeykens, M. Natalia Pial, Lisa samudia Legal, Andrea B. Saralegui , Cristina Vàzquez, “Eutrophication decrease : phosphate adsorption process in presence of nitrates”, Journal of Environmental Management, Vol. 203, pp. 888-895, 2017.
3. Mary H. Ward, Jean D. Brender, “Drinking water Nitrate and Human Health” Encyclopedia of Environmental Health, pp. 167-178, 2011.
4. World Health Organization, “Revisions of the WHO Guidelines for Drinking Water Quality Report on a WHO Consultation”, WHO Regional Office for Europe, Medmenham, UK, 1992.
5. Groupe Scientifique sur l'eau, Fiche cyanobactéries et cyanotoxines, Institut National de la Santé Publique de Québec, Québec 2004.
6. Manal F. Abou Taleb, Ghada A. Mahmoud, Samia M. Elsigeny, El-Sayed A. Hegazy, “Adsorption and desorption of phosphate and nitrate ions using quaternary (polypropylene-g-N,N-dimethylamino ethylmethacrylate) graft copolymer”, Journal of Hazardous Materials, Vol.159, pp.372-379, 2008.
7. Bhatnagar A., Ji M. Choi, Y. H. Jung, W. Lee, S. H. Kim, S. J. Lee, G. Suk, H. Kim, H. S. Min, B. Kim, S. H. Jeon, B. H. Kang, J. W., “Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon”, Separation Science and Technology, Vol.43, pp.886-907, 2008.
8. Markov, Sergei A., Michael J. Bazin, and David O. Hall. “Potential of Using Cyanobacteria in Photobioreactors for Hydrogen Production” In Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, edited by A. Fiechter,Vol. 52, New York: Springer, 1995.
9. W.G. Hopkins, “Physiologie végétale”, Edition de Boeck Université, pp. 99-107, 2003.
10. ALI H., C. NIEL, J.B. GUILLAUME, “The pathways of ammonium assimilation in Rhibozium meliloti”, Archives of Microbiology, Vol.129, pp. 391- 394, 1981.
11. L. Idrissi, “Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium”, Université Mohammed V - Agdal, Faculté des Sciences, Rabat, 2006.
12. Z. Feleke, Y. Sakakibara, “A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide”, Water Research, Vol.36, pp. 3092-3102, 2002.
13. M.W. Killingstad, M.A. Widdowson, R.L. Smith, “Modeling enhanced in situ denitrification in groundwater”, Journal on Environmental Engineering, Vol.128, pp. 491, 2002.

14. N. Wehbe, "Dénitratation de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique" , Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
15. L. Paugam, S. Taha, J. Cabon, N. Gondrexon, G. Dorange, "Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium, étude des paramètres influents" , Revue des Sciences de l'Eau, vol.14, pp. 511-523, 2001.
16. J. Shen, R. He, W. Han, X. Sun, J. Li, L. Wang, "Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR)", Journal of Hazardous Materials, Vol.172, pp. 595–600, 2009.
17. Marlet, S., et J.O. Job, "Processus et gestion de la salinité des sols'', Tiercelin, J.R. Traité d'irrigation, seconde édition. Tec & Doc Lavoisier, pp. 113-126, 2006.
18. L.J. Puckett, "Identifying the major sources of nutrient water pollution", Environmental Science and Technology, Vol.29, pp. 408-414, 1995.
19. E. McAdam, S. Judd, "A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water", Desalination, Vol.196, pp. 135-148, 2006.
20. Mortensen, A., Aguilar, F., Crebelli, R., Di Domenico, A., Dusemund, B., Frutos, M.J., Galtier, P., Gott, D., Gundert-Remy, U., Lambré, C., Leblanc, J.-C., Lindtner, O., Moldeus, P., Mosesso, P., Oskarsson, A., Parent-Massin, D., Stankovic, I., Waalkens-Berendsen, I., Woutersne, R.A., Wright, M., van den Brandt, P., Fortes, C., Merino, L., Toldra, F., Arcella, D., Christodoulidou, A., Barrucci, F., Garcia, A., Pizzo, F., Battachi, D. and Younes, M., "Re-evaluation of sodium nitrate (E 251) and potassium nitrate (E 252) as food additives". EFSA Journal, vol. 15, pp. 4787, 2017.
21. Daren C. Gooddy, Dan J. Lapworth, Sarah A. Bennett, Tim H.E Heatan, Peter J. Williams, Ben W. J. Surridge, "A multi-stable isotope framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems", Water Research, vol. 88, pp. 623-633, 2016.
22. Kuhnle, G.G.C., Luben, R., Khaw, K.-T. and Feelisch, M., "Sulfate, nitrate and blood pressure – An EPIC interaction between sulfur and nitrogen", Pharmacological Research,vol.122, pp.127-129, 2017.
23. d'El-Rei, J., Cunha, A.R., Trindade, M. and Neves, M.F., "Beneficial effects of dietary nitrate on endothelial function and blood pressure levels", International Journal of Hypertension, vol. 2016, pp.67-91, 2016.
24. Sadler R., Maetam, B., Edokpolo B., Connell D., Yu J., Stewart D., Park M.-J., Gray D. and Laksono B., "Health risk assessment for exposure to nitrate in drinking water from village wells in Semarang, Indonesia", Environmental Pollution vol.216, pp.738-745, 2016.
25. B. Gingras, J.M. Leclerc, P. Chevalier, D.G. Bolduc, M. Laferrière, S.H. Fortin, "Les risques à la santé publique associés aux activités de production animale'', Direction de la Santé Publique, Institut National de la Santé Publique Centre Hospitalière, Université Québec, Doc. Numéro SANTE8. 2002.

26. B. Talhi, “Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique’’, École de technologie supérieure, Montréal Canada, 2010.
27. P. Levallois, M. Theriault, J. Rouffignat, S. Tessier, R. Landry, P. Ayotte, et al., “Groundwater contamination by nitrates associated with intensive potato culture in Quebec’’, Science of the Total Environment, Vol.217, pp. 91–101, 1998.
28. Cantwell M. and Elliott C., “Nitrates, nitrites and nitrosamines from processed meat intake and colorectal cancer risk”, Journal of Clinical Nutrition and Dietetics, Vol. 3, pp.4-27, 2017.
29. M. Shrimali, K. Singh, “New methods of nitrate removal from water”, Environmental Pollution, Vol.112, pp.351–359, 2001.
30. Gee L.C. and Ahluwalia A., “Dietary nitrate lowers blood pressure: Epidemiological, pre-clinical experimental and clinical trial evidence”, Current Hypertension Reports, pp.18-17, 2016.
31. Bondonno C.P., Croft K.D. and Hodgson, J.M. “Dietary nitrate, nitric oxide and cardiovascular health”, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015.
32. Mortada W.I. and Shokeir A.A., “Does nitrite and nitrate levels in drinking water impact the health of people in Dakahlia governorate”, Environmental Science and Pollution Research, Egypt, vol.25, pp. 19728-19738, 2018.
33. Sangkwon Park, Euy Soo Lee, Wan Rosli Wan Sulaiman, “Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 21, pp.1239-1245, 2015.
34. Archna Sahay, Anjana Jajoo, Pooja Singh, Sudhakar Bharti, “Nitrite regulates distribution of excitation energy between the two photosystems by causing state transition Plant Physiology and Biochemistry”, Vol.44, pp 7-12, 2006.
35. Livingston A.G., “Extractive Membrane Bioreactors: A New Process Technology for Detoxifying Industrial Waste waters”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 60, pp. 117-124, 1994.
36. Kader Gaida, Yvan Trealb, “Le dessalement des eaux par osmose inverse: l’expérience de Véolia Water”, Desalination, vol. 203, pp. 1-14, 2007.
37. Shoeman J.J., Steyn A., “Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area of South Africa”, Desalination vol.155, pp. 15-26, 2003.
38. S. Caillère, S.Hénin, M. Rautereau, “Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques’’, Tome 1, 2ème édition Masson, Paris, 1982.
39. O. Bouras, “Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation’’, Thèse de doctorat de l’Université de Limoges, 2003.
40. S. Caillère, S. Hénin et M. Rautereau, “Minéralogies des argiles : Classification et Nomenclature’’. Tome 2. 2ème édition Masson, Paris, (1982).

41. A. Ruellon and J. Deletang, "Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols", Orstom. Paris, 1997.
42. P. F. Luckham, S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 82, pp. 43-92, 1999.
43. Eslinger et Peaver, "Clay minerals for petroleum geologists and engineers", SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
44. Le Pluart. L, "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux", Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
45. Luckham, P. F. and Rossi S., "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", Advances in Colloid and Interface Science vol. 82, pp. 43-92, 1999.
46. Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIEPA), "9th International clay conference 1989", Strasbourg, France, August 28–September 2, 1989.
47. Xi-Juan Hou, Huiquan Li, Qinfu Liu, Hongfei cheng, Peng He, Shaopeng Li, "Theoretical study for the interlamellar aminoalcohol functionalization of kaolinite", Applied Surface Science, vol.347, pp.439-447, 2015.
48. Jozja. N, "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité", Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2003.
49. Viallis-Terrisse, "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, 2000.
50. Benchabane. A, "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères", Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2006.
51. S. Laribi, J. M. Fleureau, J. L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays", Rheologica Acta, vol. 44, pp. 262-269, 2005.
52. G. Pédro, "Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol", Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris pp. 665, 1994.
53. Y. C. Chiu, L. N. Huang, J. f. Huang, "Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes", colloids and surfaces, vol. 46, pp. 327-337, 1990.
54. Jad Wakim, "Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses", Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.

55. Mailad Saidian, Lemuel J. Godinez, Manika Prasad, "effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks)",Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 33, pp. 1095-1106, 2016.
56. S. Ross and J. P. Olivier, "On Physical Adsorption" Wiley, New York, pp. 267, 1964.
57. De Flora S., Wetterhahn K.E, "Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity", Life Chemi Reports, vol. 7, pp. 169- 244, 1989.
58. Noureddine Barka, Ali Assabbane, Abederrahman Nounah, Larbi Laanab, Yhya Aît Ichou, "Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent" Desalination, Vol. 235, pp. 264-275,2009.
59. Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää, "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water", Chemical Engineering Journal, Vol. 168, pp. 493-504, 2011.
60. Jun Chul Park, "Generalization of Gibbs entropy and thermodynamic relation", Physica A, vol.395, pp. 135-147, 2014.
61. Mechaels. S, "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", engineering and process development, vol. 44, pp.1922-1929, 1952.
62. Chabani, M., Amrane, A. et Bensmaili, A., "Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of nitrates on ionized adsorbent", Desalination, vol. 197, pp. 117-123, 2006.
63. Myers D., "Surfaces, Interfaces, and colloids: Principles and applications", Second edition, John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 265-283, 1999.
64. Rabih Saad, "Adsorption et désorption d'ions phosphate et nitrate par des matériaux mésoporeux à base de silice fonctionnalisés avec des groupements ammonium », Thèse, Faculté des Sciences, de l'Agriculture et de l'Alimentation Université Laval Québec, Canada, 2008.
65. Ookubo A., Ooi K., Hayashi H., 1993. "Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-Iike compound", Langmuir, vol. 9, pp.1418-1422, 1993.
66. Hameed, B. H. and Daud, F. B. M., "Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat", Chemical Engineering Journal, vol.139, pp. 48-55, 2008.
67. Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M, DADA, O, "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk", Journal of Applied Chemistry, vol.3, pp.38-45, 2012.
68. R.Donat, A. Akdogan, E. Erdem, H. Cetisti, "Thermodynamics of Pb2+ and Ni2+, adsorption onto natural bentonite from aqueus solutions", Journal of colloid and interface science, vol.286, pp. 43-52, 2005.
69. Maurice S. Onyango, Yoshihiro Kojima, Ochieng Aoyi, Eileen C. Bernardo, Hitoki Matsuda, "Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal

from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 279, pp. 341-350, 2014.

70. Weber, CL, Morris, W.J., "Kinetics of adsorption on carbon from solution", Journal of sanitary engineering division", vol. 89, pp. 31-59, 1963.
71. S. Wang, T.A.G. Langrish, "A distributed parameter model for particles in the spray drying process", Advanced Powder Technology, vol. 20, pp. 220–226, 2009.
72. Abbas Teimouria, Shima Ghanavati Nasaba, Niaz Vahdatpoora, Saeed Habibollahia, Hossein Salavatia, Alireza Najafi Chermahinic, "Chitosan /Zeolite Y/Nano ZrO2nanocomposite as an adsorbent for theremoval of nitrate from the aqueous solution", International Journal of Biological Macromolecules, vol. 93, pp. 254–266, 2016.
73. Seid Kamal Ghadiri, Simin Nasseri, Ramin Nabizadeh, Mehdi Khoobi, Shahrokh Nazmara, Amir Hossein Mahvi, "Adsorption of nitrate onto anionic bio-graphene nanosheet fromaqueous solutions : Isotherm and kinetic study", Journal of Molecular Liquids, vol. 242, pp.1111–1117, 2017.
74. Yu Wang, Bao-Yu Gao, Wen-Wen Yue, Qin-Yan Yue, "Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue", Colloids and Surfaces, vol. 308, pp. 1–5, 2007.
75. Sachin N. Milmile, Jayshri V. Pande, Shilpi Karmakar, Amit Bansiwal, Tapan Chakrabarti, Rajesh B. Biniwale, "Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin", Desalination, vol. 276, pp. 38–44, 2011.
76. Mahamudur Islam, Rajkishore Patel, "Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double", Desalination, vol. 256,120–128, 2010.
77. Qili Hua, Nan Chena, Chuanping Fenga, WeiWu Huc, " Nitrate adsorption from aqueous solution using granularchitosan-Fe^{3+}complex", Applied Surface Science, vol. 347, pp. 1–9, 2015.
78. Wladyslaw Rudzinski , Wojciech Plazinski, "Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interface On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models", Applied Surface Science, vol. 253, pp. 5827–5840, 2007.
79. Y. S. Ho and G. Mckay, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", Water Research, Vol. 34, pp. 735-742, 2000.
80. Lagergren, S., "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", Handlingar, Vol. 24, pp. 1-39, 1898.
81. Ohe, K., Nagae, Y., Nakamura, S. et Baba, Y., "Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell", Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 36(4), pp. 511-515, 2003.

82. Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K. et Nakanishi, T., "Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal", Bioresource technology, vol. 95(3), pp. 255-257, 2004.
83. Afkhami, A., Madrakian, T. et Karimi, Z., "The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions", Journal of hazardous materials, vol. 144(1-2), pp. 427-431, 2007.
84. Khani, A. et Mirzaei, M., "Comparative study of nitrate removal from aqueuse solution using powder activated carbon and carbon nanotubes", in: 2nd international IUPAC conference on green chemistry, pp. 14-19, 2008.
85. Rezaee, A., Godini, H., Dehestani, S. et Khavanin, A., "Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water", Iranian journal of environmental health science and engineering, vol. 5(2), pp. 125-130, 2008.
86. Bhatnagar, A., Kumar, E. et Sillanpaa, M., "Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies". Chemical engineering journal, vol. 165(3), pp. 317-323, 2010.
87. Démiral, H. et Gunduzoglu, G., "Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse". Bioresource Technology, vol. 101(6), pp. 1675-1680, 2010.
88. Ôztürk, N. et Bektas, T. E., "Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials". Journal of hazardous Materials, 112(1-2), 155-162, 2004.
89. Ozcan, A., Sahin, M., A. S., "Adsorption of nitrate ions onto sépiolite and surfactant-modified sépiolite", Adsorption Science and Technology, vol. 25(4), pp. 323-333, 2005.
90. Xi, Y. F., Mallavarapu, M., Naidu, R., "Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption", Applied clay science, vol. 48(1-2), pp. 92-96, 2010.
91. Arora, M., Eddy, N. K., Mumford, K. A., Baba, Y., Perera, J. M. et Stevens, G. W., "Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions", Cold regions science and technology, vol. 62(2-3), pp. 92-97, 2010.
92. Orlando, U. S., Baes, A. U., Nishijima, W., Okada, M., "A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials", Bioresource Technology, vol. 83, pp. 195-198, 2002.
93. Wang, Y., Gao, B. Y., Yue, W. W. et Yue, Q. Y., "Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. Colloids and Surfaces a-physicochemical and engineering aspects", vol. 308(1-3), pp.1-5, 2007.
94. Hassan, M. L., Kassem, N. F. et El-Kader, A. H. A., "Novel Zr(IV)/Sugar Beet Pulp Composite for Removal of sulfate and nitrate anions", Journal of applied Polymer science, vol. 117(4), pp. 2205-2212, 2010.

95. Karimi, M., Entezari, M. H. et Chamsaz, M., “Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound” Ultrasonics Sonochemistry, vol. 17(4), pp. 711-717, 2010.
96. Namasivayam, C. et Holl, W. H., “Quaternized biomass as an anion exchanger for the removal of nitrate and other anions from water”, Journal of chemical technology and biotechnology, vol.80(2), pp.164-168, 2005.
97. Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W. et Woo, S. H., “Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate”, Journal of Hazardous Materials, vol. 166(1), pp. 508-513, 2009.
98. Socias-Viciana, M. M., Urena-Amate, M. D., Gonzalez-Pradas, E., Garcia-Cortes, M. J., et Lopez-Teruel, C., “Nitrate removal by calcined hydrotalcite-type compounds”, Clays and clay minerals, vol. 56(1), pp. 2-9, 2008.
99. Hosni, K. et Srasra, E., “Nitrate adsorption from aqueous solution by M-II-AI-CO3 layered double hydroxide”, Inorganic materials, vol. 44(7), pp. 742-749, 2008.
100. Hind ES SAOUINI, Mina AMHARREF, et Abdessamed BERNOUSSI, "Vulnerability of the Groundwater pollution: Static or dynamic? Application of Rmel’s Aquafier Morocco”, International Journal of Innovation and Applied Studies, Vol.6, pp. 929-940, 2014.
101. S. Fegrouch, “Appréciation des niveaux de valorisation économique de l’eau à usage agricole : périmètre irrigue du Loukkos au Maroc”, Revue HTE N°141, pp. 42-54, 2008.
102. Bureau d’Etudes Consulting Ingénierie et Développement (CID), « Etude de la pollution de la nappe Rmel », rapport de présentation, pp. 30-38, 2014.
103. M. Edahbi, M. Khaddor, F. Salmoun, “ Caractérisation des sols du Nord du Maroc (Bassin Loukkos) », Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 5, pp. 2133-2138, 2014.
104. Agence du Bassin Hydraulique du Loukkos, “Etude d’Actualisation du plan Directeur d’Aménagement Intégrée des bassins Loukkos, Tangérois et côtiers méditerranéens ; Mission 2 : Elaboration du schéma d’aménagement, de développement et de protection des ressources en eau”, pp. 36-39, 2006.
105. Régie Autonome de Distribution d’Eau et d’Electricité (RADEEL), « Etude de protection des sources Smid L’ma », Rapport Définitif, pp 27-36, 2014.
106. A. KATARI, « Etude hydrogéologique quantitative et qualitative de la nappe de Rmel de Larache du bassin du bas-Loukkos au nord-ouest du Maroc. Etude de l’impact des activités humaines sur la qualité de l’encaissant et de l’eau souterraine », Doctorat, Fondation Universitaire Luxembourgeoise, Arlon, 2000.
107. DRPE, Direction de la Recherche et de la Planification de l’Eau. Etat de la qualité des ressources en eau dans la région hydraulique du Loukkos. Rapport du ministère des travaux publics de la formation professionnelle et de la formation des cadres. Publication de l’Administration de l’Hydraulique. PP 1-20 PP, 1991.

108. H. ER-RAIOUI, S. BOUZID, S. KHANNOUS et M. A. ZOUAG, « Contamination des eaux souterraines par lixiviat des décharges publiques : Cas de la nappe phréatiques Rmel », International Journal of Biological and Chemical Science, vol.5, pp. 1118-1134, 2011.
109. Province de Larache, Service Environnement « Etat des déchets solides province de Larache », Rapport d'activité, pp-16-25, 2014.
110. Office Régionale de Mise en Valeur Agricole de Loukkos (ORMVAL), « Situation agricole 2013/2014- Données sur les prélèvements (Débits et cartographie par secteur) », Rapport, pp.42-49, 2014.
111. Agence de Bassin Hydraulique de Loukkos, « Etude de pollution de la nappe Rmel : Mission 2- Analyse Laboratoire », Rapport définitif , pp. 36-43, 2014.
112. A. LALLEMAND-BARRES, m. BONNET, G. BROSSIER, « Etude de la propagation des nitrates dans un sol du Val de la Loire », BRGM, pp. 68-69, 1976.

---

113. S. Mouaziz, « Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium- Application à l'adsorption du bleu Telon », Mémoire de master, Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, 2012.
114. O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dauger, "Reflexion asymmetric powder diffraction with falt plat sample using a curved position sensitive detector (INEL CPS 120)". Journal of Applied Crystallography, Vol.29, pp. 520-540, 1996.
115. R. L. Jenkins, R. L. Snyder, "Introduction to X-ray powder diffractometry", New York: John Wiley & Sons, Vol.138, pp. 403, 1996.
116. J. A. Dean, "Analytical chemistry handbook", New York: McGraw-Hill, pp.2-6-49, 1995.
117. M. Soustelle, « Cours de cinétique hétérogène fascicule ». Ecole Normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France, 1975.
118. S. E. Chitour, « Chimie des surfaces, introduction à la catalyse », Edition OPU, Alger, 1981.
119. Caroline Laboulle, « granulométrie et exemples d'impacts en fabrication », thèse, Université de Lille 2, France, 2012.
120. Berberan-Santos M.N., "Beer's Law Revisited", J. Chem. Ed., vol. 67, pp. 757-759, 1990.
121. Light L.B., Huebner J.S. et Vergenz R.A., "Haow Does Light Absorption Intensity Depend on Molecular Size", J. Chem. Ed., vol.71, pp. 105-108, 1994.
122. Jean RODIER, « L'Analyse de l'eau », France, 9ème 2dition
123. F. Rouessac, C. Rouessac, « Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes », Ed. DUNOD, 1996.
124. Vassilis J. Inglezakis, Stavros G. Poulopoulos, "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis", Design of Operations and Environmental Applications, pp. 31-56, 2006.

---

125. Leonel TCHADJIE NOUMBISSIE, « Comportement thermique des géo polymères obtenus à partir d'une argile kaolinite », Université de Yaoundé 1, Master en chimie, pp. 74, 2012.
126. Duygu Ozdes, Celal Duran, Hasan Basri Senturk, "Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay", Journal of Environmental Management, vol.92, pp.3082-3090, 2011.
127. Lidiany Mendonça Zacaroni, Zuy Maria Magriotis, Maria das Graças Cardoso, "Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça", Food Control, vol. 47, pp. 536-544, 2015.
128. Yassine Bentahar, Charlotte Hurel, Khalid Draoui, "Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic (V) from aqueous solution", Applied Clay Science, vol. 119, pp. 385–392, 2016.
129. Omar Ajouyed, Charlotte Hurel, Nicolas Marmier, "Evaluation of the Adsorption of Hexavalent Chromium on Kaolinite and Illite", Journal of Environmental Protection, vol.2, pp. 1347-1352, 2011.
130. Iliescu RI, Andronescu E, Ghitulica CD, Voicu G, Ficai A, Hoteteu M, "Montmorillonite-alginate nanocomposite as a drug delivery system-incorporation and in vitro release of irinotecan". Int J Pharm, vol. 463, pp.184–192, 2014.
131. Qtaitat A. M. and Al-Trawneh N. I., Characterization of kaolinite of the Baten EL-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A, 61, 1519-1523, (2005).
132. Saikia J.B. and Parthasarathy G., "Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India", Journal of Modern Physics, vol.1, pp.206-210, 2010.
133. Onimisi A. Jimoh, Tunmise A. Otitoju, Hashim Hussin, "Understanding the Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Production Mechanism and Its Characteristics in the Liquid–Gas System Using Milk of Lime (MOL) Suspension", S. Afr. J. Chem, vol.70, pp. 1–7, 2017.
134. Lenka VACULÍKOVÁ, Eva PLEVOVÁ, "Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks", Acta Geodyn. Geomater., Vol.2, No.2 (138), pp.167-175, 2005.
135. A. Dąbrowski, "Adsorption-from theory to practice," Advances in Colloid and Interface Science, vol. 93, no. 1–3, pp. 135-224, 2001.
136. A.P. Magnoli, L. Tallone, C.A.R. Rosa, A.M. Dalcero, S.M. Chiacchiera, R.M. Torres Sanchez, "Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin", Appl. Clay Sci., Vol. 40, pp. 63-71,2008.
137. H. Gaboriau, « Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie « . Thèse Université d'Orléans. France, pp.273, 1991.

138. U. Kuila, D. K. McCarty, A. Derkowski, T. B. Fischer, T. Top´or, and M. Prasad, "Nano-scale texture and porosity of organic matter and clay minerals in organic-rich mudrocks," Fuel, vol.135, pp. 359–373, 2014.

139. Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Zsuzsa Járvás, "Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces", Applied Clay Science, vol.124–125, pp.54–61, 2016.

140. Z. Sun, G. Yao, X. Zhang, S. Zheng, and R. L. Frost, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of kaolinite/g-C3N4 composite synthesized via mechanochemical treatment," Applied Clay Science, vol. 129, pp. 7–14, 2016.

141. Konan, K.L., Peyratout, C., Smith, A., Bonnet, J.-P., Magnoux, P., Ayrault, P., Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine adsorption. J. Colloid Interface Sci, 382, 17–21, (2012).

142. Nabila Kouras, Abdelhamid Harabi, Ferhat Bouzerara, "Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures", Journal of the European Ceramic Society, vol.37, pp. 3159-3165, 2017.

---

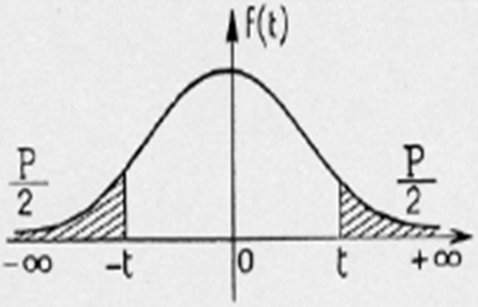
143. N. Dammak, N. Fakhfakh, S. Fourmentin, and M. Benzina, "Treatment of gas containing hydrophobic VOCs by adsorption process on raw and intercalated clays," Research on Chemical Intermediates, vol. 41, no. 8, pp. 5475–5493, 2015.

144. Saad, R., Belkacemi, K. et Hamoudi, S., "Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions", Journal of colloid and interface science, vol. 311(2), pp.375-38, 2007.

145. Jacques & Lee Creighton, Introduction aux Plans d'Expériences, Edition DUNOD (3éme édition), Paris 2006.

Annexes

Annexe 1 : Table de Student



ν \ P	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,929
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
80	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

Annexe 2 : Article publié dans « The Scientific World Journal »